

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 5 月 8 日 (08.05.2003)

PCT

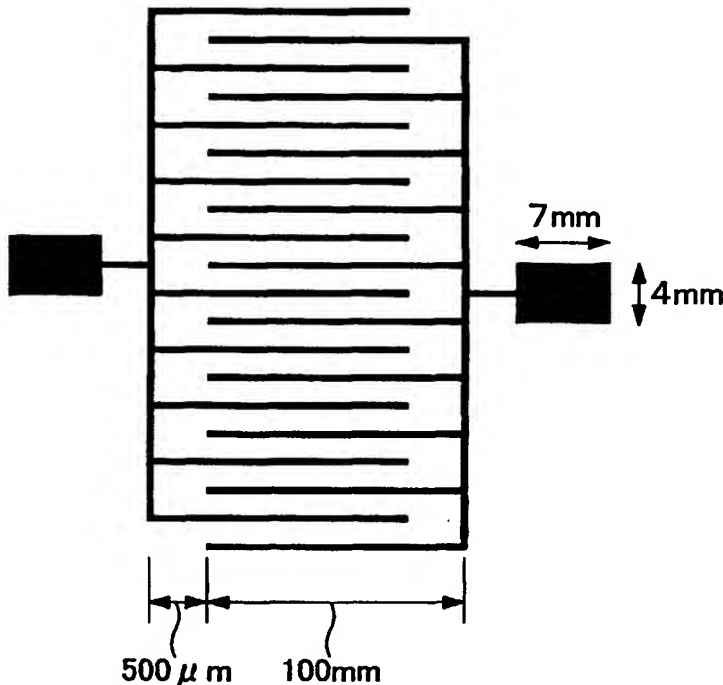
(10) 国際公開番号
WO 03/038526 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/037, 7/027, 7/075, C08G 73/10 特願 2001-378014
2001 年 12 月 12 日 (12.12.2001) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11070 特願 2002-49118 2002 年 2 月 26 日 (26.02.2002) JP
特願 2002-90279 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-332859 2001 年 10 月 30 日 (30.10.2001) JP (72) 発明者; および
特願 2001-346460 2001 年 11 月 12 日 (12.11.2001) JP (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 好史 (OKADA, Koji) [JP/JP]; 〒520-0107 滋賀県 大津市 雄琴北 2-1 5-1 6 Shiga (JP). 高河原 薫 (TAKA-GAHARA, Kaoru) [JP/JP]; 〒566-0073 大阪府 摂津市 島飼和道 1-8-2 8-5 0 2 Osaka (JP). 山中 俊夫 (YAMANAKA, Toshio) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 島飼西 5-2-2 3-B 3 0 9 Osaka (JP).
- 特願 2001-351211 2001 年 11 月 16 日 (16.11.2001) JP
- 特願 2001-365434 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE FILMS AND LAMINATES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性フィルムおよび積層体



(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising (A) a soluble polyimide which is prepared from a diamine having a siloxane structure or an aromatic ring structure and/or a diamine having in the structure a hydroxyl, carboxyl, or carbonyl group and an acid dianhydride and is soluble in organic solvents, (B) a (meth)acrylic compound having one or more carbon-carbon double bonds, and preferably (C) a photoreaction initiator and/or (D) a flame retardant. The composition exhibits various excellent properties and are particularly excellent in practicality to be favorably used for electronic components or the like.

[続葉有]



(74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大阪市 北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル
原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(57) 要約:

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(A) シロキサン構造または芳香環構造を含むジアミン成分、並びに、構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有するジアミン成分の少なくとも一方と、酸二無水物成分とを用いて合成され、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、(B) 炭素間二重結合を 1 個以上含む (メタ) アクリル系化合物と、好ましくは (C) 光反応開始剤および (D) 難燃剤の少なくとも一方を含有している。これによって、優れた諸物性を発揮することができ、特に、電子部品用途等に好適に用いることが可能な実用性に優れるものとなる。

明 細 書

感光性樹脂組成物、これを用いた感光性フィルムおよび積層体

技術分野

本発明は、ポリイミドを含む感光性樹脂組成物と、これを用いた感光
5 性フィルムおよび積層体とに関するものであり、特に、通常の露光機に
より露光可能なポリイミド系樹脂および（メタ）アクリル系化合物を含
有している感光性樹脂組成物と、この感光性樹脂組成物を用いて製造さ
れ、感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジストとして
10 好適に用いることが可能な感光性フィルムおよび積層体とに関するもの
である。

背景技術

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、
これに伴って電子部品の小型化や軽量化が求められている。そのため、
15 電子部品を実装する配線板としても、通常用いられているリジッドプリ
ント配線板よりも、可撓性を有するフレキシブルプリント配線板（以下
、F P Cと略す）が従来にも増して注目されており、近年、急激に需要
を増やしている。

ところで、上記F P Cは、銅貼積層板（C C L）を用いて製造される
20 ものが主流であるが、このようなC C Lを用いたF P Cの表面（導体面
）には、所定のパターンに形成された銅製の回路（パターン回路）が露
出している。このパターン回路はそのままでは変質する場合があるので

、その表面にカバーレイフィルム（絶縁保護フィルム）を積層するようになっている。また、このカバーレイフィルムには、屈曲特性を向上させる機能もある。

F P Cの表面にカバーレイフィルムを積層する方法としては、一般的に、次のような方法が用いられている。すなわち、まず、カバーレイフィルムを所定の形状に加工し、その片面に接着剤層を形成する。このカバーレイフィルムをF P Cに重ねて位置合わせをした後、プレス等により熱圧着する。

しかしながら、上記一般的な方法では、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤等が主に用いられている。これら接着剤は半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低かったり、可撓性に乏しかったりする。そのため、これら接着剤の使用では、カバーレイフィルムとして用いられるポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができないという問題点が生じていた。

また、積層前のカバーレイフィルムを所定形状に加工する場合、F P C表面のパターン回路において、端子部や各種部品との接合部に一致するような穴や窓を形成する必要がある。しかしながら、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けることは困難となっている。さらに、カバーレイフィルムの穴等をF P Cの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせも、ほとんど手作業に近いため、カバーレイフィルムをF P Cに積層する作業性が低下するだけでなく、位置精度も低下し、さらにコストもかかるという問題点も生じていた。

さらに、積層前のカバーレイフィルムを加工する以外の方法として、積層してからエッチングにより加工する方法も知られている。具体的に

は、F P Cにカバーレイフィルムを熱圧着した後に、レーザーエッチングやプラズマエッチングなどの方法により、カバーレイフィルムの所定の位置のみに穴や窓等を形成する。この方法は、位置精度を向上させることができるものの、穴や窓の形成に時間がかかり、加工装置や製造コストが上昇するという問題点が生じる。

上記問題点を改善するための技術として、感光性樹脂組成物を用いる技術が知られている。具体的には、(1) 感光性樹脂組成物をF P Cの表面に塗布して樹脂層を形成し、これをカバーレイ層とする技術、または、(2) 予め感光性フィルムを作製し、これをF P Cの表面に積層してから、フォトリソグラフィーを用いて露光・現像することによって樹脂層を形成し、これをカバーレイ層とする技術が挙げられる。

また、上記感光性フィルムには、カバーレイ層の形成以外にも、F P C等のプリント配線板の製造において、銅箔をエッチングして銅製の回路を形成する際に用いるフィルム状フォトリソグラフィーとしての用途がある。この場合、感光性フィルムは、エッチング用のフォトリソグラフィーの役割を果たした後にプリント配線板などから剥離される。

このような感光性樹脂組成物を用いる技術では、回路が形成されたC C Lの表面に積層された上記樹脂層を露光して現像した場合、フォトリソグラフィーとして利用することが可能になり、C C Lの所定の位置に精度良く穴や窓等を形成することができる。さらにその後、上記樹脂層を必要に応じて熱硬化させることでカバーレイフィルムとすることができる。すなわち感光性カバーレイフィルムは、絶縁保護フィルムとしてだけでなく、フィルム状フォトリソグラフィー（感光性ドライレジストフィルム）として利用することができる。そのため、作業性を向上したり位置精度を

向上したりすることが可能となった。

特に、ドライフィルムタイプの感光性カバーレイフィルムを用いると、感光性樹脂組成物を塗布する方法に比べて、塗布・乾燥の手間と時間が省けるとともに、現像により多数の穴あけを一度に行うことができるという利点がある。そのため、F P Cの製造をより迅速に進めることができる。

ところが、上記感光性樹脂組成物や感光性カバーレイフィルムには、一般に（メタ）アクリル系樹脂が用いられている。例えば、最近、市販されている（メタ）アクリル系樹脂を主成分とする感光性カバーレイフィルムとしては、日本国公開特許公報「特開平 7-278492 号公報」（1995 年 10 月 24 日公開）、同「特開平 7-253667 号公報」（1995 年 10 月 3 日公開）、同「特開平 10-254132 号公報」（1998 年 9 月 25 日公開）、同「特開平 10-115919 号公報」（1998 年 5 月 6 日公開）等が開示されているものが知られている。

また、上記（メタ）アクリル系樹脂以外にも、例えば、エポキシ系樹脂を主成分とする感光性カバーレイフィルムも知られている。

しかしながら、これら感光性カバーレイフィルムは、ポリイミドに比較して、硬化後の半田耐熱性や耐折性（脆性・耐屈曲性）、耐薬品性、電気絶縁性、難燃性等の諸物性が十分ではないという問題が生じており、改善が望まれていた。

そこで、従来から、上記問題点を改善すべく、感光性ポリイミドを含む樹脂組成物を用いる技術が開発されている。

具体的には、例えば、日本国特許公告公報「特公昭 55-03020

7号公報」(日本国公開特許公報「特開昭49-115541号公報」、
1974年11月5日公開)、同「特公昭55-041422号公報」(
日本国公開特許公報「特開昭51-40922号公報」、1976年4月
6日公開)には、エステル結合を介してメタクリロイル基を導入した感
5 光性ポリイミドが開示されている。

また、日本国公開特許公報「特開昭54-145794号公報」(1
979年11月14日公開)、同「特開昭59-160140号公報」
(1984年9月10日公開)、同「特開平03-170547号公報」
(1991年7月24日公開)、同「特開平03-186847号公
10 報」(1991年8月14日公開)、同「特開昭61-118424号
公報」(1986年6月5日公開)には、メタクリロイル基を有するア
ミン化合物、またはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキ
シル基部位に導入した感光性ポリイミドが開示されている。

しかしながら、上述した各公報に開示されている感光性ポリイミドは
15 、ポリアミド酸の状態で露光・現像したのちにイミド化して初めて得ら
れる。そのため、(1)250℃以上の温度をFPCに加える必要があ
り、一般的なFPCでは、250℃以上の高温に加熱すれば、銅の結晶
構造が変化して銅製の回路が劣化したり、ポリイミド以外の接着剤等が
劣化したりするという加熱上の問題点、および(2)感光性ポリイミド
20 によってはアクリロイル基を熱により除去する必要がある、その際に膜
厚が大きく減少するというイミド化上の問題点が生じる。

ところで、感光性カバーレイフィルムの用途としては、FPCの表面
への積層以外にも、例えば、パーソナルコンピュータ等に多く用いられ
るハードディスク装置のヘッド部分への積層等が挙げられる。ここで、

これら電子部品関連の用途では、当該電子部品が高温に長時間曝されることにより燃焼を起こす可能性があるため、高度の難燃性が要求される。したがって、感光性カバーレイフィルムには高度の難燃性が要求される。

- 5 それゆえ、上記難燃性の向上も図った技術として、日本国公開特許公報「特開 2 0 0 1 - 3 3 5 6 1 9 号公報」（2 0 0 1 年 1 2 月 4 日公開）には、エポキシ変性ポリイミドを用いた感光性カバーレイフィルムが知られている。この公報に開示されている感光性カバーレイフィルムは、十分な耐熱性、耐薬品性、耐屈曲性を有する。しかしながら、熱圧着
- 10 時の流動性に劣るため、CCLと貼り合わせるためには高い圧力でプレス加工する必要がある、実用的ではないという問題点を生じている。

- さらに、感光性樹脂組成物や感光性カバーレイフィルムの使用においては、露光・現像方法についても重要な要因となる。一般に、露光・現像では、アルカリ水溶液が用いられ、前記（メタ）アクリル系樹脂はカルボキシル基という親水性基を有するため、（メタ）アクリル系樹脂を
- 15 主成分とする感光性カバーレイフィルムは確実に現像できるという利点がある。しかしながら、前述したように、硬化後のフィルムの耐熱性や耐薬品性、耐屈曲性が低下するという問題点を生じている。

- このように、感光性樹脂組成物やこれを用いて形成される感光性フィルムを電子部品に利用する場合、硬化前後において要求される物性を十分に満たすことは容易ではなく、それゆえ、感光性樹脂組成物や感光性フィルムに使用できる材料の選択の幅が限られていた。
- 20

本発明は上記問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、樹脂成分としてポリイミドを含有しており、優れた諸物性を有し、特に、電

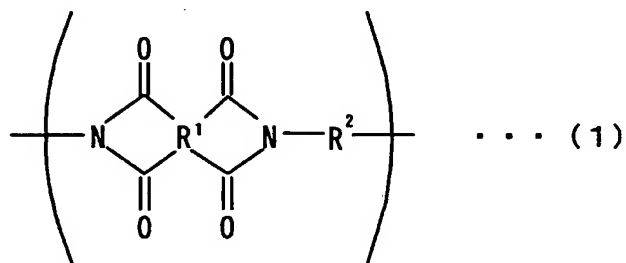
子部品用途等に好適に用いることが可能な実用性に優れる感光性樹脂組成物と、これを用いて製造され、感光性カバーレイフィルムや感光性ドライレジストフィルムとして好適に用いることができる感光性フィルムおよび積層体を提供することにある。

5

発明の開示

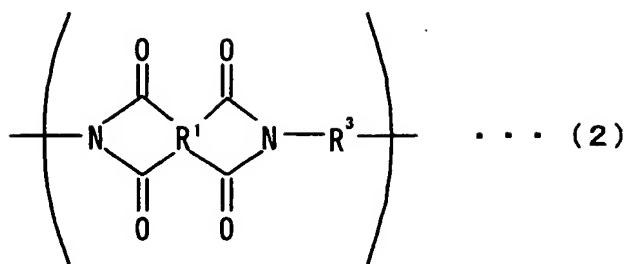
本発明者らは上記目的に鑑み鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物として、少なくとも特定構造を有する可溶性ポリイミドと炭素間二重結合を1個以上含む（メタ）アクリル系化合物とを含有する組成物を用いることで、優れた物性を発揮できる感光性フィルムおよび積層体を得ることが可能となり、特に、感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジストとして好適に用いることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(A)次に示す式(1)



20

および式(2)



5

(ただし、各式中 R^1 は 4 価の有機基を示し、 R^2 はシロキサン構造または芳香環構造を含む 2 価の有機基を示し、 R^3 は構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する 2 価の有機基を示す。)

の少なくとも一方の構造単位を含んでおり、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、(B) 炭素間二重結合を 1 個以上含む(メタ)アクリル系化合物とを含有する構成である。

10

さらに、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(C) 光反応開始剤を含有することが好ましく、(D) 難燃剤を含有することがより好ましい。

15

また、本発明にかかる感光性フィルムは、上記感光性樹脂組成物をフィルム状に形成してなる構成であり、本発明にかかる積層体は、上記感光性樹脂組成物から形成される感光層を有している構成である。

20

上記構成によれば、上記 (A) および (B) の成分を必須としており、さらに好ましくは (C) の成分を含有しているため、十分な機械強度を実現しつつ、耐熱性に優れ、さらに加工性、接着性にも優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。また、この感光性樹脂組成物を用いて感光性フィルムを形成すれば、(1) 積層対象物に対して接着剤を介さずに直接積層することが可能である、(2) 硬化後の耐熱性および耐屈曲性を優れたものとすることができる、(3) アルカリ水溶液で現像が可能である、(4) 硬化後のフィルムの耐熱性および耐薬品性に優れる等

、優れた物性を有する感光性フィルムを得ることができる。

しかも（D）の成分を含有していれば、硬化後のフィルムに優れた難燃性を付与できる上に、（D）の成分として非ハロゲン系化合物を用い
れば、厳しい難燃基準を満たすことができるだけでなく、非公害性、低
5 有毒性、安全性等も高めることが可能になる。

上記構成の感光性樹脂組成物、並びに、これを用いた感光性フィルム
および積層体は、特に、感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィ
ルムレジストとして好適に用いることができ、例えば、プリント基板、
特にフレキシブルプリント配線板用や、ハードディスク装置のヘッドに
10 おけるサスペンション用等として好適に用いることができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載
によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照
した次の説明によって明白になるであろう。

15 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明における実施の一形態にかかる感光性フィルムの用途
において、F P C に用いられる櫛型パターンの回路の一例を示す平面図
である。

図 2 は、本発明における実施の他の形態にかかる感光性フィルムの用
途において、F P C に用いられる櫛型パターンの回路の線間絶縁抵抗を
20 測定する状態を示す平面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明における実施の一形態について詳細に説明すれば以下の通りで

ある。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(A) シロキサン構造または芳香環構造を含むジアミン成分、並びに、構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有するジアミン成分の少なくとも一方と、酸二無
5 水物成分とを用いて合成され、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、(B) 炭素間二重結合を1個以上含む(メタ)アクリル系化合物とを、少なくとも含有しているものである。

また、本発明にかかる感光性フィルムは、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されるものであり、本発明にかかる積層体は、上記感光性樹脂
10 組成物を用いて形成される感光層を備えているか、または上記感光性フィルムを感光層として備えているものである。

< (A) 可溶性ポリイミド >

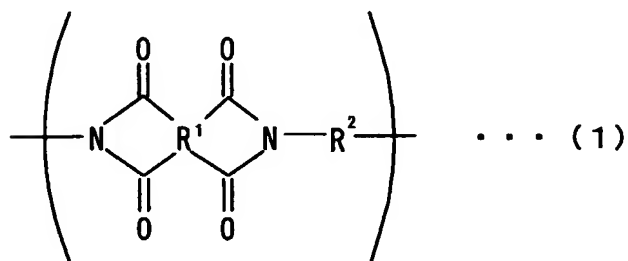
まず、本発明における(A)可溶性ポリイミドは、以下に示す有機溶媒100gに、20～50℃の温度範囲内において1.0g以上、望ま
15 しくは同温度範囲内において5.0g以上、より望ましくは、同温度範囲内において10g以上溶解するポリイミドを指すものとする。溶解性が低すぎると、所望の厚みの感光性フィルムを製造することが困難になるおそれがある。

(A) 可溶性ポリイミドを溶解する上記有機溶媒としては、例えば、
20 N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール

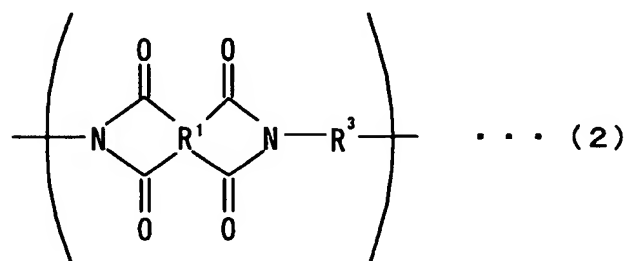
、カテコールなどのフェノール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；ヘキサメチルホスホルアミド；γ-ブチロラクトンを挙げることができる。

特に、本発明では、(A) 可溶性ポリイミドを溶解する溶媒として、テトラヒドロフランを用いることが望ましい。すなわち、本発明における (A) 可溶性ポリイミドは、テトラヒドロフラン 100 g に、20℃において 1.0 g 以上、望ましくは同条件で 5 g 以上、より望ましくは同条件で 10 g 以上溶解するものがよい。

本発明に用いられる (A) 可溶性ポリイミドは、次に示す式 (1)



および式 (2)



の少なくとも一方の構造単位を含んでおり、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドである。

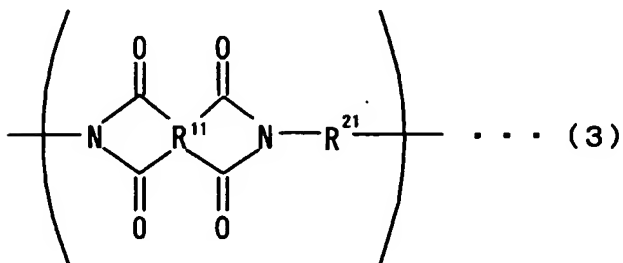
なお、上記式（１）および式（２）中 R^1 は、それぞれ独立して４価の有機基を示し、 R^2 はシロキサン構造または芳香環構造を含む２価の有機基を示し、 R^3 は構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する２価の有機基を示す。

- 5 本発明にかかる感光性樹脂組成物には、少なくとも上記構成の（Ａ）可溶性ポリイミドが用いられれば優れた物性を実現することができる。

<可溶性ポリイミド（Ａ－１）>

前記式（１）の構造単位を含む（Ａ）可溶性ポリイミドとしては、具体的には、次に示す式（３）

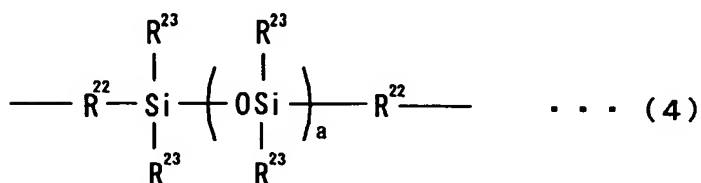
10



- 15 に示す構造単位を含むポリイミドを挙げることができる。なお、説明の便宜上、このポリイミドを「可溶性ポリイミド（Ａ－１）」と称する。

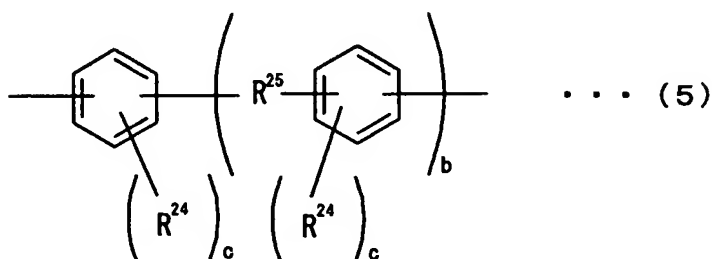
上記式（３）においては、式中 R^{11} は、芳香環構造または脂環式構造を含む４価の有機基を示し、 R^{21} は、シロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を含むシロキサン構造、およびベンゼン環を含む芳香環構造の少なくとも一方を示す。このうち、シロキサン構造としては、具体的には、次に示す式（４）の構造を非常に好ましく挙げることができる。

20

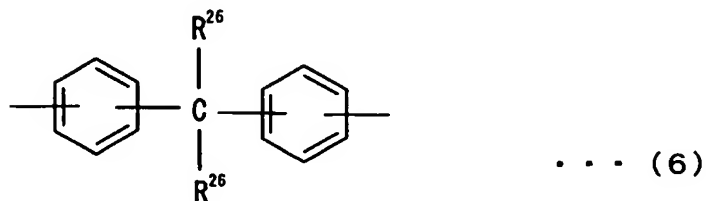
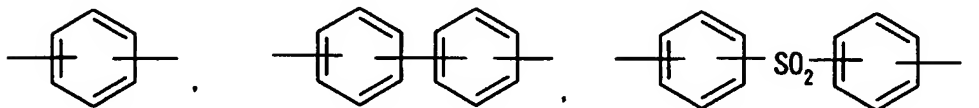
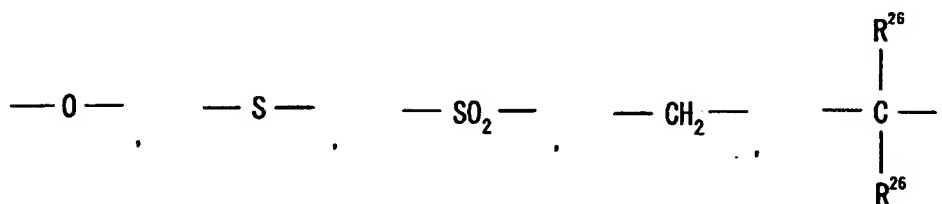


なお、上記式（４）における R^{22} は、それぞれ独立して２価の炭化水素基またはフェニル基を示し、 R^{23} は、それぞれ独立して炭素数１～３のアルキル基またはフェニル基を示し、 a は３～３０の何れかの整数を示す。

- ５ また、 R^{21} としての芳香環構造としては、具体的には、次に示す式（５）の構造を非常に好ましく挙げることができる。



なお、上記式（５）における R^{24} は、それぞれ独立して水酸基またはカルボキシル基を示し、 R^{25} は直接結合または次に示す群（６）



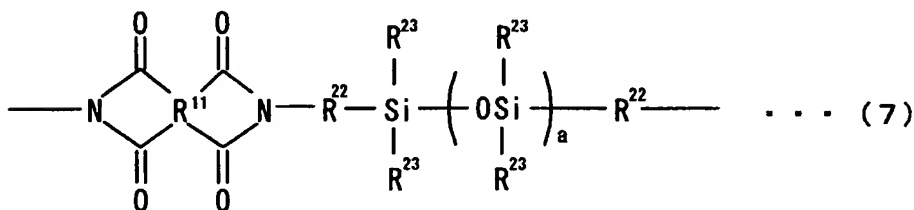
から選択される２価の有機基を示し、 b は０～３の何れかの整数を示し

、cは1または2の整数を示す。さらに、上記群(6)における R^{26} は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、またはハロゲン化メチル基を示し、ハロゲン化メチル基における水素の置換数は1～3の何れかであればよい。

- 5 上記のように、式(4)および式(5)の少なくとも一方の構造を含むポリイミドを(A)可溶性ポリイミドとして用いることにより、得られる感光性樹脂組成物および感光性フィルムに、高い耐熱性および耐薬品性を付与することができる。

上記可溶性ポリイミド(A-1)としては、具体的には、次に示す式

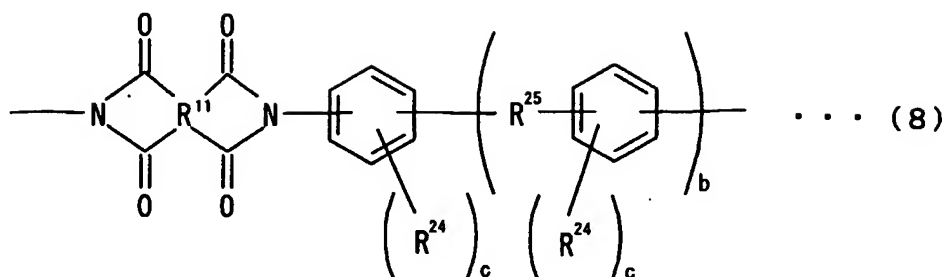
10 (7)



- 15 (ただし、式中 R^{11} は前記式(3)における R^{11} と同じであり、 R^{22} および R^{23} は、前記式(4)における R^{22} および R^{23} と同じであり、aは3～30の何れかの整数を示す。)

の構造を繰り返し単位として有する第一のポリイミド(A-1-1)と、

- 20 次に示す式(8)



5

(ただし、式中 R^{11} は前記式 (3) における R^{11} と同じであり、 R^{24} および R^{25} は、それぞれ前記式 (5) における R^{24} および R^{25} と同じであり、 b は 0 ～ 3 の何れかの整数を示し、 c は 1 または 2 の整数を示す。)

10

の構造を繰り返し単位として有する第二のポリイミド (A-1-2) とを挙げることができる。

15

つまり、第一のポリイミド (A-1-1) は、式 (3) における R^{21} が前記式 (4) に示すシロキサン構造となっている可溶性ポリイミド (A-1) であり、第二のポリイミド (A-1-2) は、式 (3) における R^{21} が前記式 (5) に示す芳香環構造となっている可溶性ポリイミド (A-1) である。

20

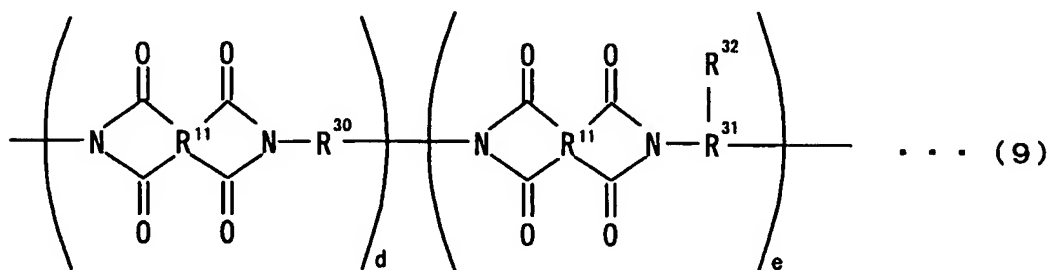
本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記可溶性ポリイミド (A-1) として、上記第一のポリイミド (A-1-1) および第二のポリイミド (A-1-2) の少なくとも何れかが含まれていればよいが、上記 2 種類全てが含まれていることがより好ましく、これら以外のその他のポリイミドを含むことがさらに好ましい。その他のポリイミドとは、具体的には、上記式 (3) における R^{21} が式 (4) で示されるシロキサン構造および (5) で示される芳香環構造を除く構造 (2 価の有機基) となっているポリイミドを指し、便宜上、第三のポリイミドと称する。したがって、本発明にかかる感光性樹脂組成物には、上記 (A) 可

溶性ポリイミドとは異なるポリイミド（第三のポリイミド）が含まれてもよい。なお、この第三のポリイミドは、式（３）中において、２価の有機基である R^{20} が上記 R^{21} に代えられた構造を繰り返し単位として有するとも言うことができる。

- 5 このとき、上記２種類の可溶性ポリイミド（Ａ－１）の含有率は特に限定されるものではないが、上記第一のポリイミド（Ａ－１－１）および第二のポリイミド（Ａ－１－２）の全量（可溶性ポリイミド（Ａ－１）の全量）を１００モル％とした場合、それぞれ５～８０モル％、０．５～８０モル％となっていることがより好ましい。また、第三のポリイミドの含有率は残部となっていればよい。これによって、得られる感光性樹脂組成物、および感光性フィルムの物性をより一層向上させることができる。
- 10

<可溶性ポリイミド（Ａ－２）>

- 前記式（２）の構造単位を含む（Ａ）可溶性ポリイミドとしては、具体的には、式（９）
- 15

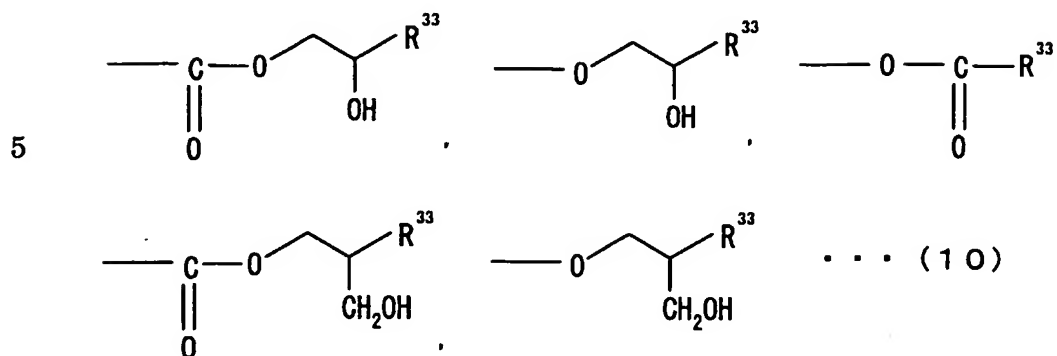


20

に示す構造単位を繰り返し単位として有するポリイミドを挙げることができる。なお、説明の便宜上、このポリイミドを「可溶性ポリイミド（Ａ－２）」と称する。

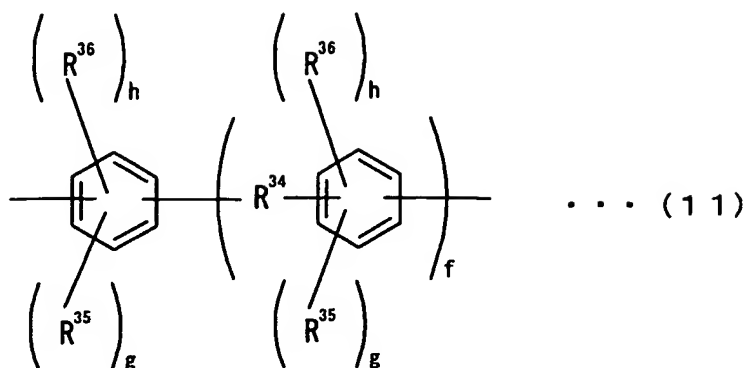
上記式（９）においては、式中 R^{11} は前記式（３）における R^{11} と同じ

であり、 R^{30} は2価の有機基を示し、 R^{31} は3価の有機基を示し、 R^{32} は水酸基、カルボキシル基、または次に示す群(10)

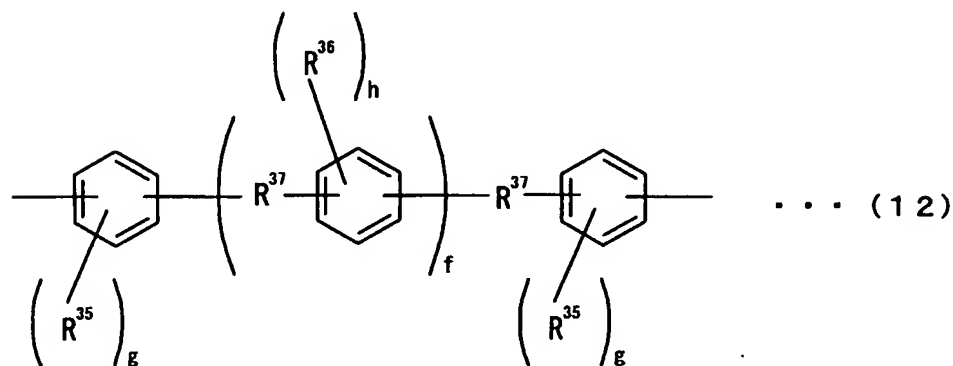


10 から選択される1価の有機基を示し、 d は0以上の整数を示し、 e は1以上の整数を示す。さらに、上記群(10)における R^{33} は、エポキシ基、炭素間三重結合および炭素間二重結合の少なくとも何れか一種の官能基を含有する1価の有機基を示す。

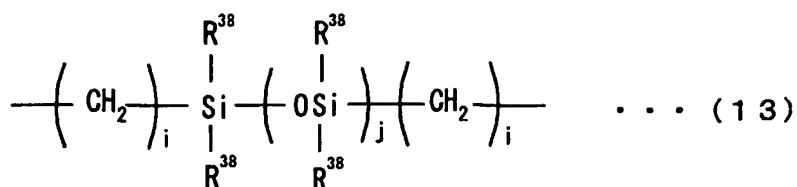
15 上記可溶性ポリイミド(A-2)においては、前記式(9)における R^{31} については、構造は、前述した式(2)における R^3 、すなわち水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する2価の有機基であればよいが、より好ましくは、次に示す式(11)または式(12)の芳香環構造を挙げることができる。また、前記式(9)における R^{30} については、式(11)または式(12)の芳香環構造だけでなく、次に示す式(13)のシロキサン構造を挙げることができる。



なお、上記式 (11) における R^{34} は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ を示し、 R^{35} は、それぞれ独立して水酸基またはカルボキシル基を示し、 R^{36} は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、メトキシ基、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 f は 0 ~ 4 の何れかの整数を示し、 g および h はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の何れかの整数を示す。



同様に、上記式 (12) における R^{35} および R^{36} は、それぞれ上記式 (11) における R^{35} および R^{36} と同じであり、 R^{37} は、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ を示し、 f 、 g および h はそれぞれ上記式 (11) における f 、 g および h と同じである。



同様に、上記式（１３）における R^{38} は、それぞれ独立して炭素数１
 5 ～１２のアルキル基、フェニル基、またはメトキシ基を示し、 i は１～
 ５の何れかの整数を示し、 j は１～２０の何れかの整数を示す。

上記のように、式（１１）、式（１２）および式（１３）の少なくと
 も何れかの構造を含むポリイミドを（Ａ）可溶性ポリイミドとして用い
 ることにより、得られる感光性樹脂組成物および感光性フィルムに、高
 10 い耐熱性および耐薬品性を付与することができる。

また、上記可溶性ポリイミド（Ａ－２）は、水酸基もしくはカルボキ
 シル基を側鎖に有しているため、アルカリ水溶液への溶解性を向上する
 ことができる。そのため、本発明にかかる感光性樹脂組成物または感光
 性フィルムをアルカリ現像することが可能となる。

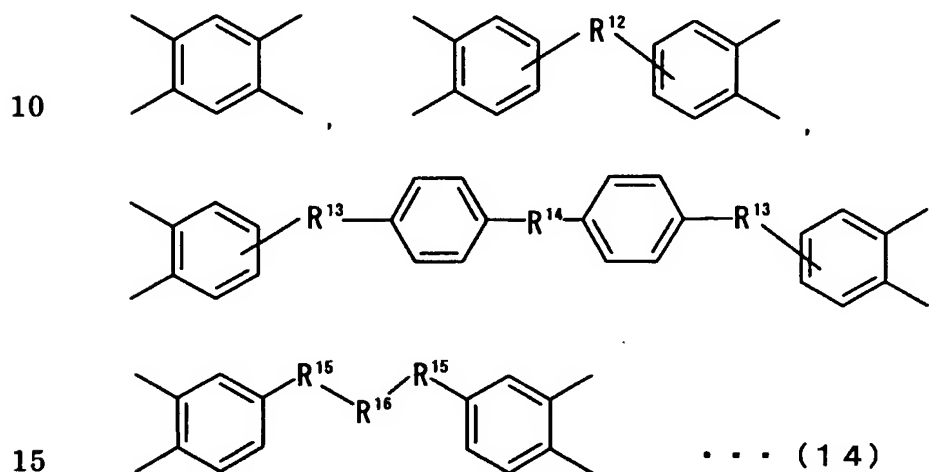
15 また、可溶性ポリイミド（Ａ－２）が、群（１０）から選択される１
 価の有機基を有する変性ポリイミドであれば、感光性樹脂組成物または
 感光性フィルムを硬化させた後に、高い耐熱性、および優れた機械特性
 、電気特性を付与することができる。

< R^1 の構造 >

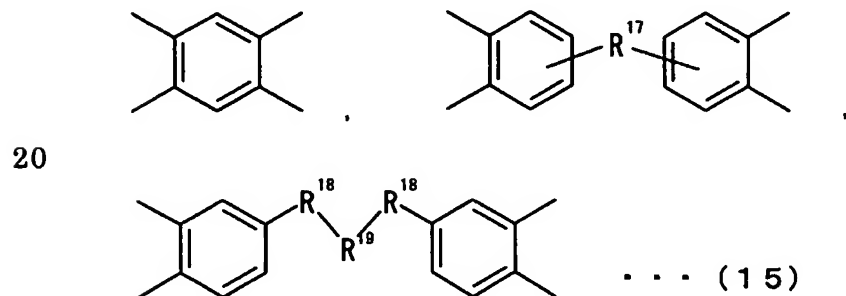
20 ここで、前述した可溶性ポリイミド（Ａ－１）および可溶性ポリイミ
 ド（Ａ－２）においては、（Ａ）可溶性ポリイミドの式（１）における R^1
 および式（２）における R^2 を規定したものである。この R^1 および R^2
 は、後述する（Ａ）可溶性ポリイミドの製造方法からも明らかなように
 、原料となる二種類のモノマー成分の一つであるジアミン成分由来の構

造である。

本発明における (A) 可溶性ポリイミドでは、ジアミン成分由来の構造は前述した各構造となっていればよいが、式 (1) および (2) における R^1 (前記式 (3) または (9) では R^{11} に相当)、すなわち、原料
 5 となるもう一つのモノマー成分である酸二無水物由来の構造は、可溶性ポリイミド (A-1) および可溶性ポリイミド (A-2) の何れであっても、4 価の有機基であればよいが、好ましくは、前記式 (3) または (9) において、 R^{11} が、次に示す群 (14)



から選択される 4 価の有機基であることが好ましく、中でも、次に示す群 (15)



から選択される 4 価の有機基であることがより好ましい。

なお、前記群 (14) における R^{12} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$

、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または2価の有機基を示し、 R^{13} は、それぞれ独立して $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を示し、 R^{14} は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、炭素数1～20の直鎖アルキル基、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または2価の有機基を示し、 R^{15} は、それぞれ独立して $-\text{COO}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 R^{16} は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ あるいは2価の有機基を示す。同様に、前記群(15)における R^{17} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ の何れかを示し、 R^{18} は、 $-\text{COO}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 R^{19} は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ あるいは2価の有機基を示す。

特に、可溶性ポリイミド(A-1)においては、前記群(15)から選択される4価の有機基 R^{11} が含まれているとともに、この4価の有機基は、(A)可溶性ポリイミドに含まれる R^1 のうち、モル比で10モル%以上を占めていることがより好ましい。これによって、得られる感光性樹脂組成物、および感光性フィルムの物性をより一層向上させることができる。

<(A) 可溶性ポリイミドのその他の特徴>

本発明における(A)可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、10,000～300,000の範囲内であればよく、10,000～150,000の範囲内であることが好ましく、30,000～100,000の範囲内であることがより好ましい。

また、本発明における(A)可溶性ポリイミドは、120℃以下の沸点で有機溶媒に溶解することが好ましい。

また、本発明では、特に、(A) 可溶性ポリイミドが前記第一のポリイミド (A-1-1) および第二のポリイミド (A-1-2) である場合には、当該 (A) 可溶性ポリイミドの対数粘度 (0.5 g/100 ml) が 0.16 以上であることがより好ましい。これにより感光性樹脂組成物および感光性フィルムの物性をより一層向上させることができる。

< (A) 可溶性ポリイミドの製造方法 >

次に、上述した (A) 可溶性のポリイミドの製造方法について説明する。

ポリイミドは一般的に、有機溶媒中ジアミンとテトラカルボン酸二無水物 (酸二無水物) と反応させてポリアミド酸とした後で、脱水イミド化することにより得られる。特に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られるポリイミドは、高分子量のポリイミドを得やすく好ましい。一方、脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、反応性が低く高分子量のポリイミドを得ることは困難であることが多い。また、脂肪族のジアミンは塩基性が強く、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を合成する際に、塩として溶液系から沈殿してしまうため、高分子量のポリイミドを得ることは困難である。

それゆえ、本発明でも、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られるポリイミドを用いることが好ましい。なお、以下の説明では、便宜上、芳香族・脂肪族に限定せずに、テトラカルボン酸二無水物を、単に、酸二無水物と称する。

< ポリアミド酸の重合 >

(A) 可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中、ジアミンおよび酸二

無水物を反応させることにより得られる。具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態に添加する。得られるポリアミド酸は上記有機溶媒に溶解したポリアミド酸溶液となっていることが好ましい。

この場合、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルであれば、酸二無水物 1 種およびジアミン 1 種の構造からなるポリアミド酸になる。また、それぞれ 2 種以上の酸二無水物およびジアミンを用いる場合、複数のジアミン全量と複数の酸二無水物全量のモル比を実質的に等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。ジアミンおよび酸二無水物の少なくとも一方を複数用いる場合の重合方法については特に限定されるものではない。

例えば、ジアミン-1 およびジアミン-2 を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで、酸二無水物を加えて重合することにより、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン-1 を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物を加え、しばらく攪拌してからジアミン-2 を加えて重合することにより、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。あるいは、酸二無水物を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン-1 を加え、しばらく攪拌してからジアミン-2 を加え、さらにしばらく攪拌してからジアミン-3 を加えて重合することにより、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

上記ジアミンおよび酸二無水物の反応温度は、特に限定されるものではないが、 -20°C ～ 90°C の範囲内が好ましい。また、ジアミンおよ

び酸二無水物の反応時間も特に限定されるものではないが、30分から24時間程度の範囲内であればよい。

得られるポリアミド酸の平均分子量は、5,000～1,000,000の範囲内であることが好ましく、5,000～300,000の範囲内であることがより好ましい。平均分子量が5,000未満であると、最終的に得られる(A)可溶性ポリイミドの分子量も低くなり、当該(A)可溶性ポリイミドをそのまま用いても、硬化後のフィルムが脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が1,000,000を超えると、得られるポリアミド酸溶液の粘度が高くなる傾向にあり、取扱性が低下するおそれがある。

10 <有機極性溶媒>

上記ポリアミド酸の合成反応(ジアミンおよび酸二無水物の反応)に使用する有機極性溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒；フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；ヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等；を挙げることができる。

これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、適宜組み合わせて混合

物として用いてもよい。さらに、上記以外にも、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素を用いてもよい。すなわち、ポリアミド酸の合成反応に用いる溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されるものではない。

- 5 後述する（Ａ）可溶性ポリイミドの好ましい製造方法では、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化とを同時に行う。そのため、上記有機溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択すると、製造工程上有利となる。

10 <ポリアミド酸のイミド化>

- 本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムに用いられる（Ａ）可溶性ポリイミドとしては、すでにイミド化されたものを用いる。したがって、本発明では、上記ポリアミド酸をイミド化する必要が生じる。従来では、ＦＰＣ等に貼りあわせてからイミド化するため、25
15 0℃以上の高温に長時間曝す必要があった。その結果、ＦＰＣの表面の銅箔やポリイミド以外の部分が劣化することがあったが、本発明では、既にイミド化した感光性樹脂組成物または感光性フィルムを用いるためＦＰＣ等に劣化が生じない。

- ポリアミド酸がイミド化する際には水を生成する。この生成した水は
20 、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。そこで、イミド化では、生成する水を除去しながらイミド化する方法が好ましい。

水を除去しながらイミド化する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、次に示す３つの方法を挙げることができる。

(1) トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法

(2) 無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法

5 (3) 減圧下に加熱イミド化する方法

(1) の共沸による水の除去は、水および共沸溶媒の沸点以上に加熱し、イミド化によって生成する水を積極的に系外に排出する方法である。加熱時に溶媒に溶解するタイプのポリイミドには非常に有用な方法である。

10 (2) の化学的イミド化法は、脂肪族酸二無水物が脂肪族酸に変化することで、生成する水を化学的に取り除きながらイミド化する方法である。イミド化後、ポリイミド溶液をポリイミドの貧溶媒に投入し、ポリイミドを析出させることにより、系内に残った脂肪族酸二無水物や3級アミンを取り除き精製する。

15 (3) の減圧下に加熱する方法は、イミド化により生成する水を減圧下に加熱し、積極的に系外に除去する方法である。

上記(1)～(3)の何れの方法でもよいが、積極的に水を除去して加水分解を抑えることにより、分子量の低下を回避できるという点から上記(3)の方法が最も望ましい。

20 上記(3)の方法では、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸または酸二無水物の片方が加水開環したものの等が混入している場合でも、ポリイミドの分子量が大きくなることが期待できる。具体的には、上記開環した酸二無水物が混入している場合、ポリアミド酸の重合反応が停止し低分子量のポリアミド酸となるおそ

れがある。この場合でも、続くイミド化時の減圧下での加熱により、開環した酸二無水物が再び閉環して酸二無水物となり得る。そのため、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応する可能性があるため、イミド化反応前のポリアミド酸の分子量よりもポリイミドの分子量が大きくなる可能性がある。

上記（３）のイミド化方法について具体的に説明する。まず、減圧下で加熱乾燥できる方法であれば特に限定されるものではないが、バッチ式であれば、真空オーブンをを用いて実施できる。また、連続式であれば、例えば減圧装置を備える押出機を用いて実施できる。上記押出機は、
2軸または3軸の押出機が好ましい。これらの方式は、生産量により選択される。

なお、上記「減圧装置を備える押出機」とは、熱可塑性樹脂の加熱および溶融押出しを行う、一般的な、例えば2軸または3軸溶融押出機に、減圧して溶媒を除去する装置を備えた装置であればよい。このような装置は、従来の溶融押出機に減圧装置を付け加えてもよいし新たに減圧機能を組み込んだ装置を製造してもよい。この装置により、ポリアミド酸溶液が、押出機により混練されながら、ポリアミド酸はイミド化される。そのため、溶媒およびイミド化時に生成した水は除去され、最終的には生成した可溶性ポリイミドが残る。

上記イミド化の加熱条件は特に限定されるものではないが、80～400℃の範囲内であればよい。下限の温度は80℃であればよいが、100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましい。下限がこの温度であれば、イミド化が効率よく行われ、しかも水を効率よく除去することができる。一方、上限の温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下

に設定すればよく、通常、250～350℃の範囲内でイミド化はほぼ完了するため、上限の温度をこの範囲内に設定すればよい。

減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件でイミド化時に生成する水を効率よく除去できる圧力であればよい。

- 5 具体的には、減圧加熱する圧力は0.09～0.0001MPaの範囲内であればよく、0.08～0.0001MPaの範囲内が好ましく、0.07～0.0001MPaの範囲内がより好ましい。

<官能基の導入>

- 10 上記のようにして得られる(A)可溶性ポリイミドに対して、さらに反応性・硬化性を付与するためには、変性ポリイミドとすることが好ましい。この変性ポリイミドは、水酸基および／またはカルボキシル基を導入した可溶性ポリイミドに、これと反応可能なエポキシ基を有する化合物と反応させることにより得られる。この変性ポリイミドは、後述の各種の官能基を導入しているため、反応性や硬化性に優れる。

- 15 ここでいうエポキシ基を有する化合物は、さらに光重合性および／または熱重合性官能基として、エポキシ基、炭素間三重結合、炭素間二重結合から選ばれる官能基を二つ以上含んでいることが好ましい。このような光重合性および／または熱重合性官能基を導入することにより、得られる感光性樹脂組成物または感光性フィルムに、良好な硬化性や接着性
- 20 性を付与することができる。

本発明において、(A)可溶性ポリイミドとして用いることが可能な変性ポリイミドとは、具体的には、前記式(9)で表される構造単位を少なくとも1個以上有する可溶性ポリイミド(A-2)を有機溶媒に溶解し、エポキシ基を有する化合物と反応させることにより得られる。こ

ここで、上記エポキシ基を有する化合物は、エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、エポキシ基以外にさらに炭素間三重結合、炭素間二重結合から選ばれる官能基を二個以上有する化合物が好ましい。

エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に
5 2個以上持っていれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、エピコート828（商品名、油化シェル社製）等のビスフェノール型エポキシ樹脂；180S65（商品名、油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；157S70（商品名、油化
10 シェル社製）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；1032H60（商品名、油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック型エポキシ樹脂；ESN375（商品名、新日鐵化学社製）等のナフタレンアラキルノボラック型エポキシ樹脂；テトラフェニロールエタン1031S（商品名、油化シェル社製）、YGD414S（商品名、東都化成社製）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPP
15 N502H（商品名、日本化薬社製）、特殊ビスフェノールVG3101L（商品名、三井化学社製）、特殊ナフトールNC7000（商品名、日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（何れも商品名、三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂；等を挙げることができる。

20 エポキシ樹脂の添加量は特に限定されるものではないが、可溶性ポリイミド（A-2）100重量部に対して1～30重量部の範囲内であることが好ましい。添加するエポキシ樹脂が1重量部未満であると、得られる感光性樹脂組成物または感光性フィルムにおいて、銅箔への接着強度の向上が期待できない。一方、30重量部を超えると、硬化後のフィ

ルムが硬く脆くなる傾向があるので好ましくない。

また、エポキシ基と炭素間二重結合を有する化合物とは、エポキシ基と二重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクレート、グリシジルビニルエーテル等を挙げることができる。

さらに、エポキシ基と炭素間三重結合を有する化合物とは、エポキシ基と三重結合を同一分子内に持っていれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

また、エポキシ硬化剤をエポキシ樹脂の添加量に対して1～10重量%の範囲内添加すると、効率よく硬化が進むため好ましい。エポキシ硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物、イミダゾール化合物、酸二無水物、フェノール樹脂、酸系硬化剤等、公知のどのようなエポキシ硬化剤を用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

前記可溶性ポリイミド(A-2)を有機溶媒に溶解し、エポキシ基を有する化合物と反応させる際に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基および／またはカルボキシル基を有する可溶性ポリイミド(A-2)を溶解するものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；ヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブ

チロラクトン；キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素；等を挙げることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、適宜組み合わせて混合物として用いてもよい。後に、有機溶媒の除去を行うので、なるべく沸点の低いものを選択することが、製造工程上有利である。

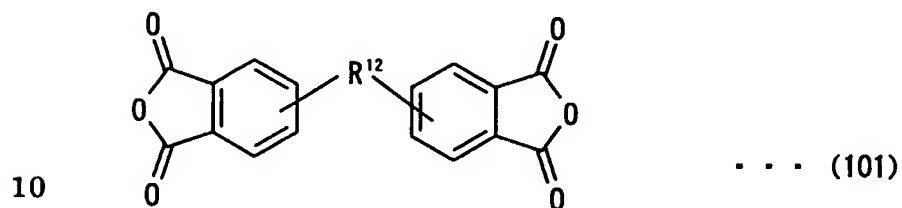
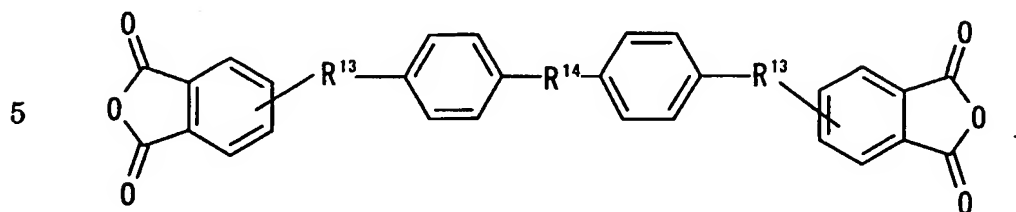
- 5 前記可溶性ポリイミド（A-2）を有機溶媒に溶解し、エポキシ基を有する化合物と反応させる際の反応温度は、エポキシ基と水酸基・カルボキシル基とが反応する40～130℃の範囲内の温度で行うことが望ましい。特に、エポキシ基と二重結合または三重結合とを有する化合物については、二重結合または三重結合が熱により架橋・重合しない程度
- 10 の温度で反応させることが望ましい。具体的には、40～100℃の範囲内が好ましく、50～80℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間は、下限が1時間程度であり上限が15時間程度であればよいが、特に限定されるものではない。

- 上述した方法により変性ポリイミドの溶液を得ることができる。また
- 15 、積層対象物が銅箔である場合、銅箔との接着性や現像性を向上するために、この変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合してもよい。
- 20 い。

<酸二無水物>

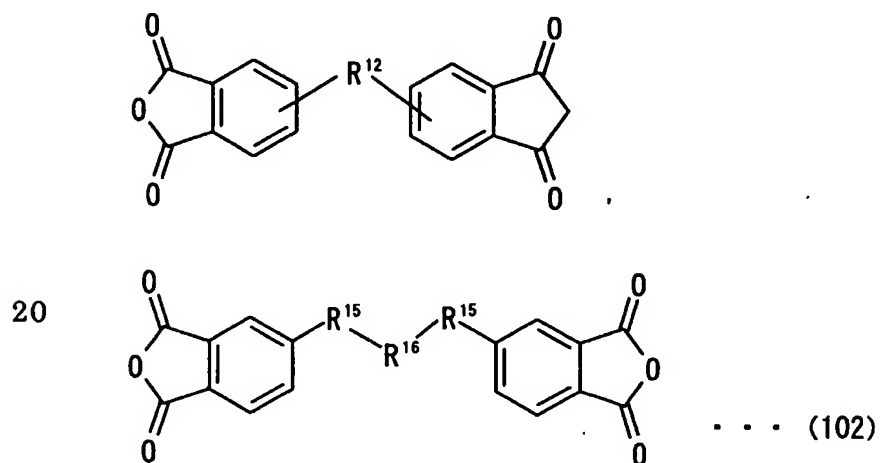
本発明における（A）可溶性ポリイミド（およびその前駆体であるポリアミド酸）を得るために用いられる酸二無水物は、特に限定されるものではないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を1～4個有する酸

二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。特に、（
A）可溶性ポリイミドの有機溶媒への溶解性を高めるためには、次に示
す群（101）



の構造で表される化合物から選択される、芳香環を2個以上有する酸二
無水物を一部用いることが好ましい。さらに、芳香環を4個以上有する
酸二無水物を一部用いることがより好ましい。

あるいは、本発明における（A）可溶性ポリイミド（およびポリアミ
15 ド酸）を得るために用いられる酸二無水物は、次に示す群（102）

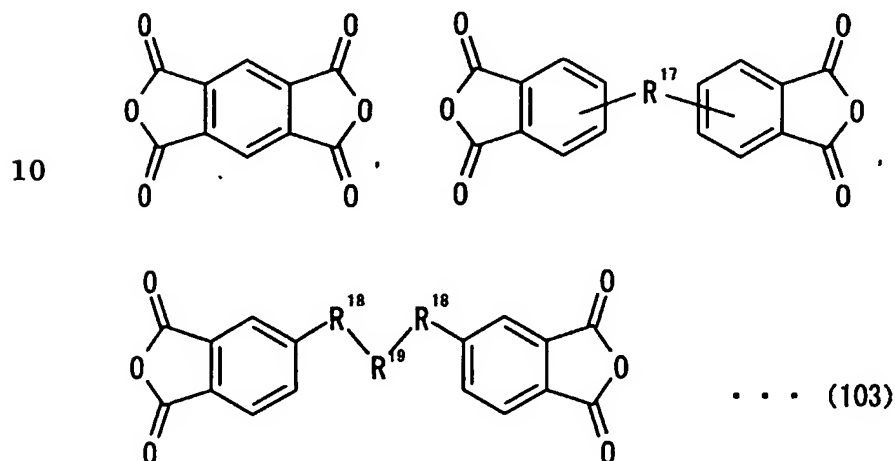


の構造で表される化合物から選択される酸二無水物を一部用いてもよい
。特に、前記式（3）で表される可溶性ポリイミド（A-1）において

は、同式中 R^{11} の少なくとも 10 モル% 以上が、ピロメリット酸二無水物および上記群 (102) から選択される酸二無水物を用いることが特に好ましい。

5 なお、上記群 (101) および (102) における R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、前記群 (14) における R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} と同一である。

特に、上記群 (102) において、次に示す式 (103)

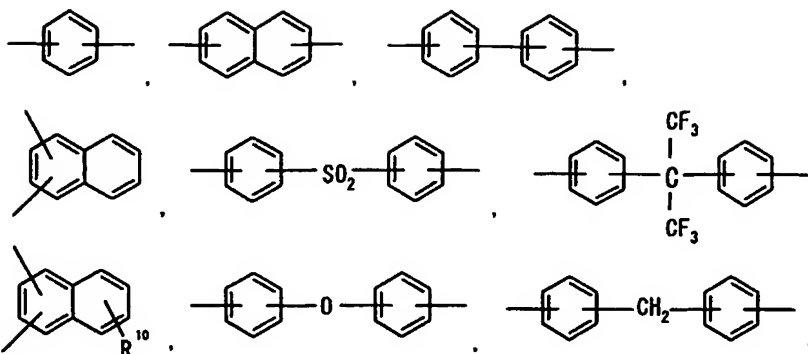


15 (ただし、式中 R^{17} は、直接結合、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ の何れかを示し、 R^{18} は、 $-COO-$ または $-O-$ を示し、 R^{19} は、 $-CH_2CH_2-$ または $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ 、または 2 価の有機基を示す。)

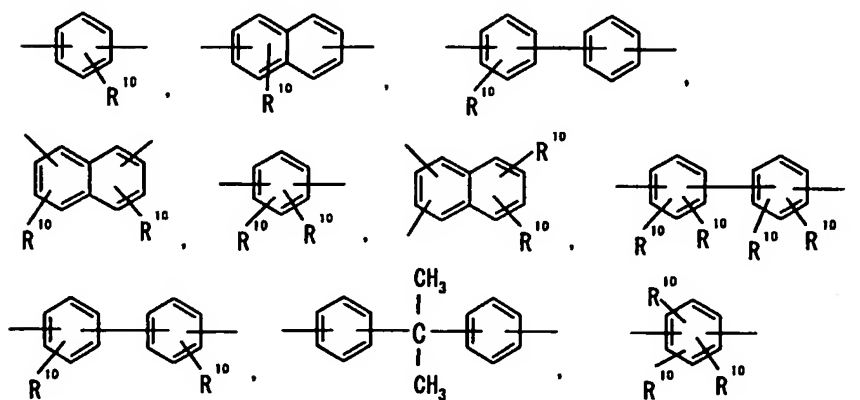
で表す酸二無水物であることが好ましい。

20 特に、上記 R^{19} に示す 2 価の有機基としては、次に示す構造を挙げることができる。

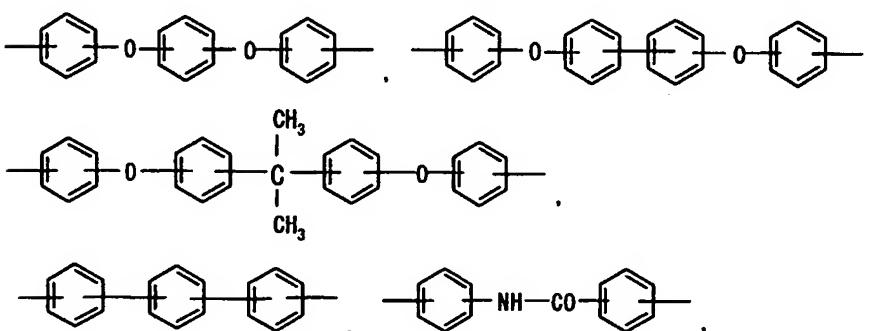
5



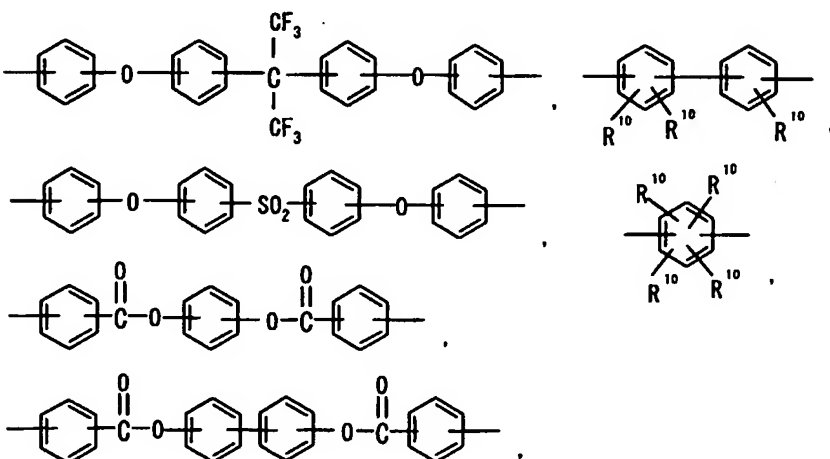
10



15



20



ただし、上記各構造における R¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、メトキシ基、炭素数 1 ～ 16 のアルキル基の何れかを示す。

また、上記芳香環を 1 ～ 4 個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物としては、具体的には、次に示す各化合物を挙げることができる。

例えば 2, 2' -ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 -シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 -ジメチル - 1, 2, 3, 4 -シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 -シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 -トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6 -トリカルボキシノルボナン - 2 -酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 -テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 -ジオキソテトラヒドロフル) - 3 -メチル - 3 -シクロヘキセン - 1, 2 -ジカルボン酸二無水物、ビスクロ [2, 2, 2] -オクト - 7 -エン - 2, 3, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -テトラフェニルシランテトラ

カルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1, 3, 3a, 4, 5, 9b-(ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等が挙げられる。これら酸二無水物は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

また、(A)可溶性ポリイミドに、特に、前記式(4)で示されるシロキサン構造が含まれる場合、すなわち、(A)可溶性ポリイミドが「ポリイミドシロキサン」である場合には、上記酸二無水物として、次に示す各化合物を好ましく用いることができる。

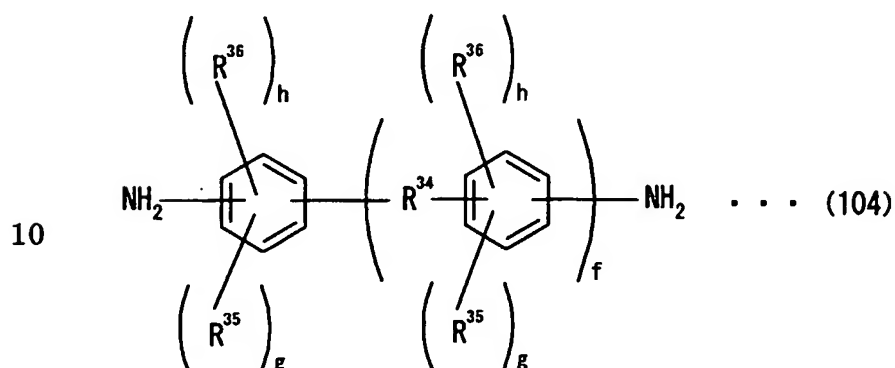
例えば、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これら酸二無水物は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

<ジアミン>

本発明における(A)可溶性ポリイミド(およびその前駆体であるポリアミド酸)を得るために用いられるジアミンは、特に限定されるものではないが、1分子中に水酸基および/またはカルボキシル基を有するジアミンを、用いる全ジアミン成分のうち少なくとも一部として用いることが好ましい。これにより、得られる(A)可溶性ポリイミドに水酸基側鎖および/またはカルボキシル基側鎖を含めることができる。そのため、得られる感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に対する溶解性を上げることができるだけでなく、前述した変性ポリイミドを得ることも可

能になる。特に、アルカリ水溶液に対する溶解性を挙げることで、得られる感光性樹脂組成物または感光性フィルムを、アルカリ水溶液で現像することができる。

上記水酸基および／またはカルボキシル基を有するジアミンは、耐熱
5 性とアルカリ水溶液による現像性のバランスを良好とすることができるため、次に示す式 (104)

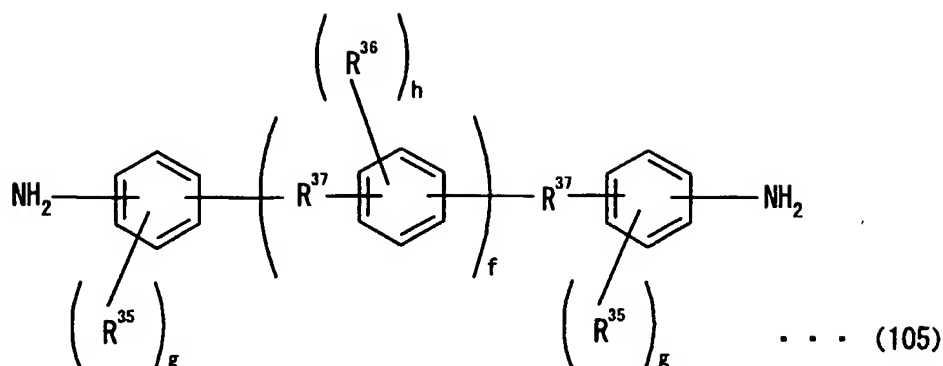


で表される芳香族系ジアミンを用いることが好ましい。特に、上記式 (104) における R^{36} が水酸基もしくはカルボキシル基であるジアミンを用
15 いると、ポリイミドのアルカリ水溶液への溶解性を上げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

なお、上記式 (104) における R^{34} 、 R^{35} および R^{36} 、並びに f 、 g および h は、前記式 (11) における R^{34} 、 R^{35} および R^{36} 、並びに f 、 g
20 および h と同一である。

また、他の芳香族系ジアミンとしては、次に示す式 (105)

5



で表される芳香族系ジアミンであってもよい。なお、上記式 (105) における R^{35} 、 R^{36} および R^{37} 、並びに f 、 g および h は、前記式 (12) における R^{35} 、 R^{36} および R^{37} 、並びに f 、 g および h と同一である。

10

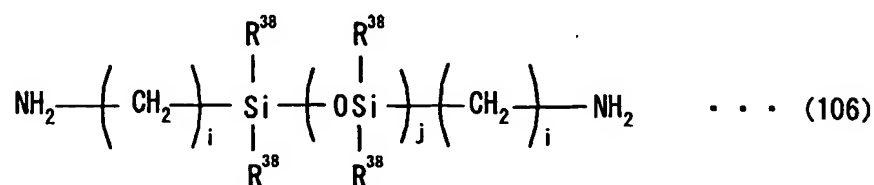
また、上記式 (104) および (105) で表される芳香族系ジアミンは、何れも、得られる (A) 可溶性ポリイミドの有機溶媒に対する溶解性が高くなるという点から、全ジアミン成分中 5～95 モル% の範囲内で用いられることが好ましく、10～70 モル% の範囲内で用いられることがより好ましい。

15

また、上記式 (104) で表される芳香族系ジアミンは、得られる (A) 可溶性ポリイミドの有機溶媒に対する溶解性が高くなるという点から、全ジアミン成分中 5～95 モル% の範囲内で用いられることが好ましく、10～70 モル% の範囲内で用いられることがより好ましい。

20

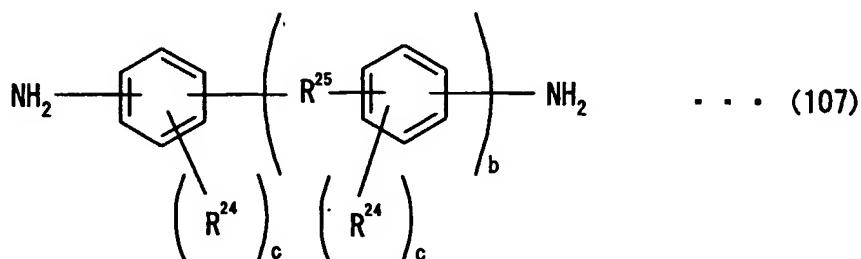
さらに、(A) 可溶性ポリイミド (およびその前駆体であるポリアミド酸) を得るために用いられる酸二無水物としては、硬化後のフィルムの柔軟性を向上できる点から、次に示す式 (106)



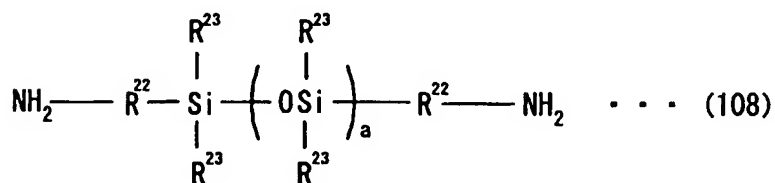
で表されるシロキサンジアミンに（シリコンジアミン）を用いるとより好ましい。なお、上記式（106）における R^{38} および i 、 j は、前記式（13）における R^{38} および i 、 j と同一である。

上記式（106）で表されるシロキサンジアミンには、フィルムの弾性率を下げるために、全ジアミン成分中5～95モル%の範囲内で用いることが好ましい。5モル%未満であると添加による効果が十分に得られず、50モル%を超えると、フィルムが柔らかくなりすぎて弾性率が低くなりすぎたり、熱膨張係数が大きくなったりする傾向がある。

さらに、（A）可溶性ポリイミドのうち、特に可溶性ポリイミド（A-1）を得る場合には、次に示す式（107）



で表される芳香族系ジアミンと、次に示す式（108）

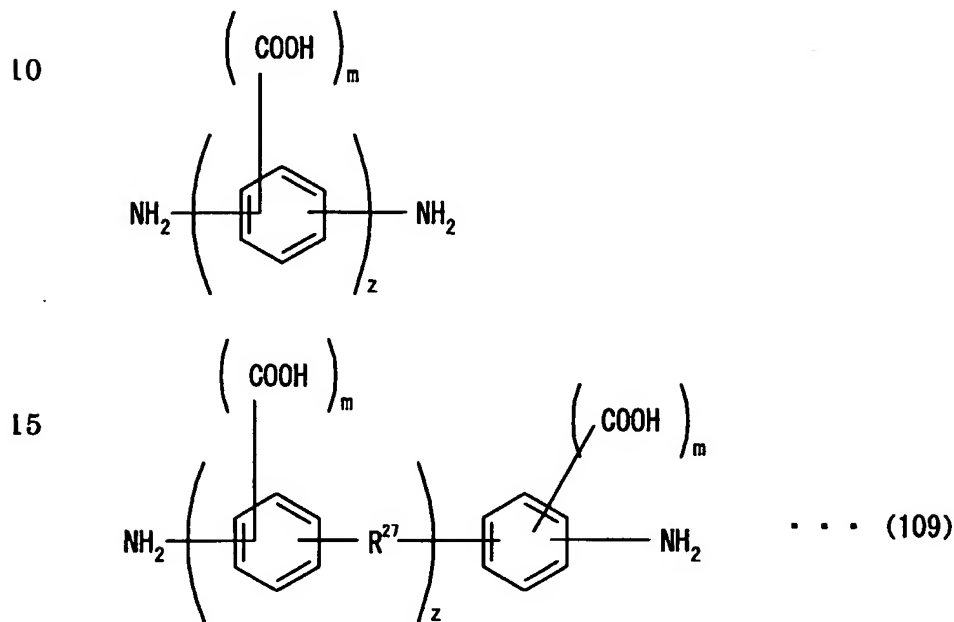


で表されるシロキサンジアミンにを用いることが好ましい。

なお、上記式（107）における R^{24} 、 R^{25} 並びに b 、 c は、前記式（5）における R^{24} 、 R^{25} 並びに b 、 c と同一である。同様に、上記式（108）における R^{22} 、 R^{23} 並びに a は、前記式（4）における R^{22} 、 R^{23} 並びに a と同一である。

また、上記式 (108) のシロキサンジアミンにおいて、 a は 3 ~ 30 であればよいが、 a の好ましい範囲は 5 ~ 20 であり、より好ましくは 6 ~ 16 である。 a がこの範囲より小さい場合、シロキサン結合特有の柔軟性や溶解性の向上が期待できない。また、 a がこの範囲より大きいと耐熱性が低下する傾向にあり好ましくない。さらに、上記式 (108) においては、 R^{23} は特にメチル基がこのましく、 R^{22} は、 $-(CH_2)_n-$ が好ましい (ただし n は 2 ~ 6 の整数)。

また、芳香族系ジアミンの中でも、次に示す群 (109)



(ただし、式中 R^{27} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-O-$ を示し、 z は、それぞれ独立して 1 ~ 3 の何れかの整数を示し、 m は 1 ~ 4 の整数を示す。)

で表される芳香族系ジアミンがより好ましい。この式 (109) で示される芳香族系ジアミンは工業的に入手し易く好適である。

前述した芳香族系ジアミンの具体的な例としては、例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]

ル] スルホン等のビス [(カルボキシフェノキシ) フェニル] スルホン
化合物 ; 2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類 ; 3,
3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジア
ミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2,
5 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-
テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類 ; 3
, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-
ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-
ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス
10 [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4
-アミノ-3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-ア
ミノ-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジ
アミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒ
ドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類 ; 3,
15 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4
'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-
ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジ
アミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等
のヒドロキシジフェニルエーテル化合物 ; 3, 3'-ジアミノ-4, 4
20 '-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3
'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2
'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2
' , 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニル
スルホン化合物 ; 2, 2-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフ

エノキシ) フェニル] プロパン等のビス [(ヒドロキシフェニル) フェニル] アルカン化合物類; 4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス (ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類; 2, 2'-ビス [4- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] スルホン等のビス [(ヒドロキシフェノキシ) フェニル] スルホン化合物; 3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ビス [3-アミノ-4-カルボキシフェニル] プロパン、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス (ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類を挙げることができる。これらジアミンは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

また、芳香族系ジアミンを用いる場合、m-位 (3-) にアミノ基を有するジアミンを用いれば、得られる (A) 可溶性ポリイミドにおいては、g 線・i 線の波長域で光の吸収が小さくなる傾向にある。そのため、感光性樹脂を設計する際に有利である。

その他、本発明における (A) 可溶性ポリイミドの合成に用いることのできるジアミンは特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジジアミノフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-ア

- ミノー 1 - (4' - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチルインダ
ン、6 - アミノー 1 - (4' - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメ
チルインダン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 5 - ジアミノ
- 3' - トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5 - ジアミノ - 4'
5 - トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4' - ジアミノジフェニル
エーテル、2, 7 - ジアミノフルオレン、2, 2 - ビス (4 - アミノフ
ェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - メチレン - ビス (2 - ク
ロロアニリン)、2, 2', 5, 5' - テトラクロロ - 4, 4' - ジア
ミノビフェニル、2, 2' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノ - 5, 5'
10 - ジメトキシビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノ
ビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス (トリフルオロメチ
ル) ビフェニル、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニ
ル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル
] ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベ
15 ンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) - ビフェニル、1,
3' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 9 - ビス (4 - ア
ミノフェニル) フルオレン、4, 4' - (p - フェニレンイソプロピリ
デン) ビスアニリン、4, 4' - (m - フェニレンイソプロピリデン)
ビスアニリン、2, 2' - ビス [4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロ
20 メチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ビ
ス [4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル) フェノキシ] - オク
タフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチ
オフエン等の芳香環に結合された 2 個のアミノ基と当該アミノ基の窒素
原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1 - メタキシリレ

ンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0.2.7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；等を挙げることができる。これらジアミンは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

ここで、前記可溶性ポリイミド(A-1)は、カルボキシル基(COOH)および水酸基(OH)を有するポリイミドシロキサンとなっているが、当該ポリイミドシロキサンにおけるCOOH当量は、250~3000の範囲内であり、300~2000の範囲内がより好ましく、300~1500の範囲内が最も好ましい。なお、上記COOH当量とは、COOH1個当たりの平均分子量のことを指す。

上記COOH当量が上記の範囲を超えると、現像液であるアルカリ水溶液に溶けなくなり、現像できなくなるため好ましくない。また、COOH当量が上記の範囲未満であると小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性のCOOHが多いため吸湿し易くなったりするため好ましくない。

同じく、上記ポリイミドシロキサン(可溶性ポリイミド(A-1))におけるOH当量は、250~3000の範囲内であり、300~2000の範囲内が好ましく、300~1500の範囲内が最も好ましい。なお、OH当量とは、OH1個当たりの平均分子量のことを指す。

上記OH当量が上記の範囲を超えると、現像液であるアルカリ水溶液に溶けなくなり、現像できなくなるため好ましくない。また、OH当量が上記の範囲未満であると小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性のOHが多いため吸湿し易くなったりするため好ましくない。

- 5 上記COOH当量およびOH当量を実現するには、分子内に2個以上COOHまたはOHを有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、所定のカルボン酸当量を実現する際、別種のジアミンを共重合することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。

10 < (A) 可溶性ポリイミドの含有率 (配合量) >

- 本発明にかかる感光性樹脂組成物における上記 (A) 可溶性ポリイミド (変性ポリイミドも含む) の含有率は、当該 (A) 可溶性ポリイミドに加えて、後述する (B) (メタ) アクリル系化合物、(C) 光反応開始剤、および (D) 難燃剤の各成分の合計量 (100重量%) を基準として、30～70重量%の範囲内で配合することが好ましく、40～60重量%の範囲内がより好ましく、45～60重量%の範囲内がさらに好ましい。30重量%未満であれば、硬化後のフィルムに難燃性を付与することが難しく、さらに機械特性が悪くなる傾向があるため好ましくない。一方、70重量%を超えると感光性フィルムの現像性が悪くなる傾向があるため好ましくない。
- 15
- 20

< (B) (メタ) アクリル系化合物 >

次に、本発明における (B) (メタ) アクリル系化合物は、少なくとも炭素間二重結合を1個以上含む多官能 (メタ) アクリル系化合物であればよい。このような化合物を含有することで、感光性樹脂組成物およ

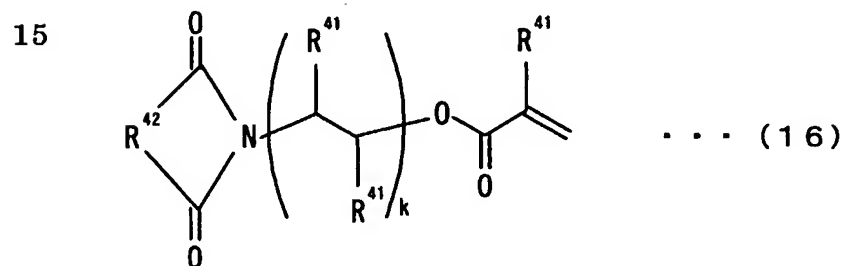
び感光性フィルムにおける感光感度を優れたものとし、実用性を高めることができる。

(B) (メタ) アクリル系化合物の具体例は限定されるものではないが、特に、(1) 後述するイミド(メタ) アクリレート化合物と、(2) イミド環を含まない構造を有する(メタ) アクリル系化合物(以下、説明の便宜上、非イミド(メタ) アクリル系化合物と称する)との少なくとも一方を用いればよく、好ましくは双方を用いるとよい。

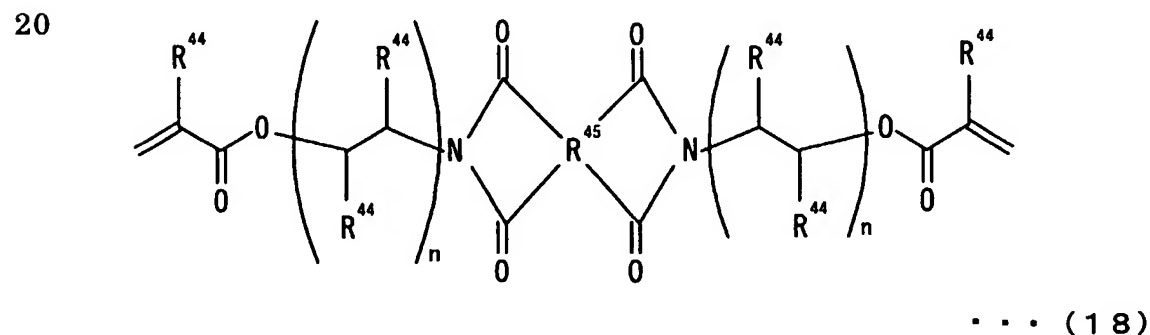
<(1) イミド(メタ) アクリレート化合物>

上記(1) イミド(メタ) アクリレート化合物を感光性樹脂組成物および感光性フィルムに用いることで、硬化後の感光性フィルムに、難燃性、半田耐熱性、耐屈曲性を付与することができる。

(1) イミド(メタ) アクリレート化合物としては、イミド環を含む(メタ) アクリレート化合物であれば特に限定されるものではないが、次に示す式(16)



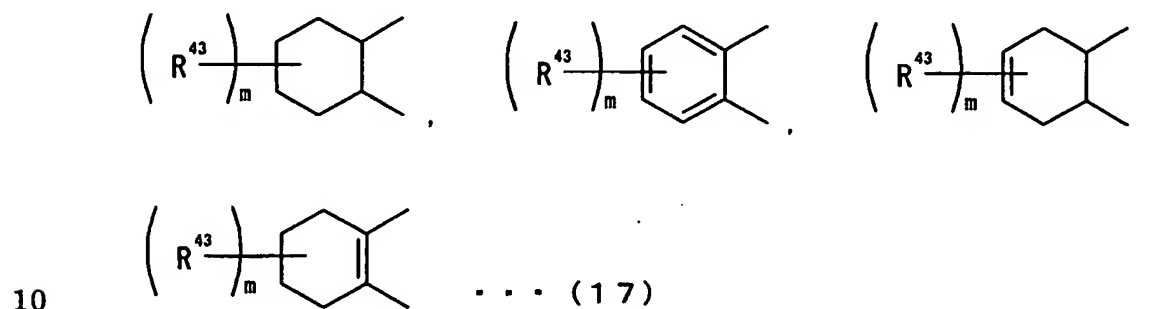
または式(18)



の構造を含むイミド（メタ）アクリレート化合物を好ましく用いることができる。これら構造を有するイミド（メタ）アクリレートを用いることで、硬化後の耐薬品性および耐熱性を向上させることができる。

なお、上記式(16)における R^{41} はそれぞれ独立して水素原子また

5 はメチル基を示し、 R^{42} は、次に示す群 (17)

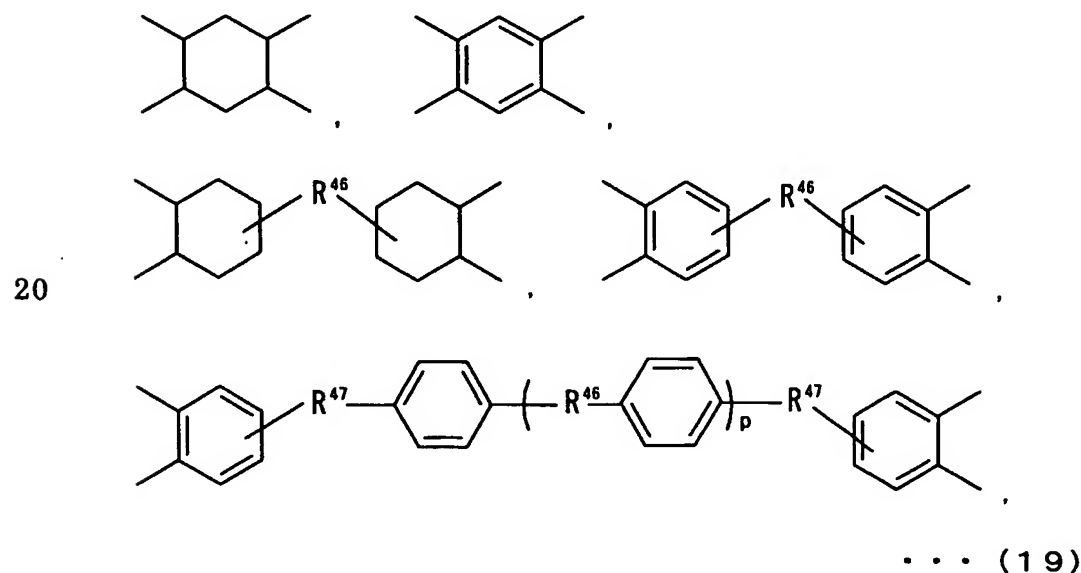


(ただし、式中 R⁴³は 1 価の有機基を示し、m は 1 ～ 4 の何れかの整数を示す。)

から選択される 2 価の有機基を示し、 k は 0 以上の整数を示す。

また、上記式(18)における R^{44} はそれぞれ独立して水素原子また

15 はメチル基を示し、R⁴⁵は、次に示す群（19）



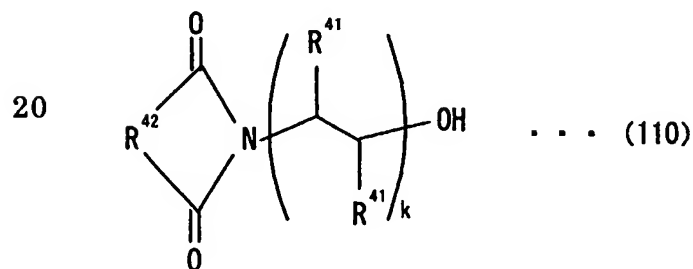
(ただし、式中 R^{46} および R^{47} はそれぞれ独立して 2 価の有機基を示し、 p は 0 ~ 5 の何れかの整数を示す。)

から選択される 4 価の有機基を示し、 n は 0 以上の整数を示す。

さらに、群 (17) における有機基 R^{43} は 1 価の有機基であれば特に
 5 限定されるものではないが、好ましくは、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基などのアルキルエーテル基；アリール基；アリルエーテル基；水酸基、カルボキシル基；ハロゲン原子等を挙げることができる。
 中でもより好ましくは、水素原子、メチル基、メトキシ基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子を挙げることができる。
 10

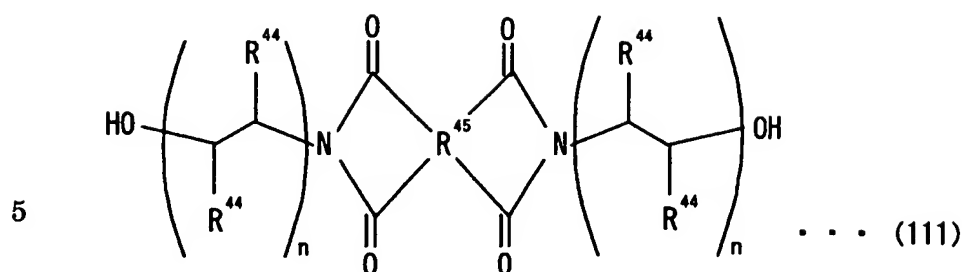
また、群 (19) における有機基 R^{46} は 2 価の有機基であれば特に限定されるものではないが、好ましくは、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $C_mH_{2m}-O(CO)-$ (m は 1 以上の整数) 等を挙げることができる。さ
 15 らに、有機基 R^{47} も 2 価の有機基であれば特に限定されるものではないが、好ましくは $-O-$ 、 $-COO-$ 等を挙げることができる。

本発明で用いる (B) 成分：イミド (メタ) アクリレート化合物は、次に示す式 (110)



(ただし、 R^{41} は水素またはメチル基を示し、 R^{42} は前記群 (17) で示す 2 価の有機基を示し、 k は 0 以上の整数を示す)

または式 (111)



(ただし、 R^{44} は水素またはメチル基を示し、 R^{45} は前記群 (19) で示す4価の有機基、 b は0以上の整数を示す)

10 で表されるイミドアルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることにより合成できる。

この反応はエステル化反応であり、式 (110) および式 (111) の少なくとも一方で示されるイミドアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモル比を1:2~1:10、好ましくは1:3~1:6、特に好ましくは1:4~1:5になるように仕込む。

15 反応に有機溶媒を使用する場合は、出発原料である式 (110) および式 (111) の少なくとも一方のイミドアルコールと、反応生成物である式 (16) および式 (18) のイミド(メタ)アクリレートの両方を溶解することができる有機溶媒を用いることが好ましく、一般に極性有機溶媒が好ましい。この極性有機溶媒としては、例えば、スルホラン、N

20 , N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。中でも、溶解性、反応性の点から特にスルホランを用いることが好ましい。

また、上記極性有機溶媒に沸点30℃~150℃の範囲内にある有機

溶媒を併用することもできる。この有機溶媒は水と共沸混合物を作りやすいため好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの有機溶媒を挙げることができる。

上記の式 (110) および式 (111) で表されるイミドアルコールとアクリル酸またはメタアクリル酸との反応温度は、50℃～200℃の範囲内であればよく、100℃～180℃の範囲内が好ましく、120℃～150℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間は、3～20時間の範囲内であればよく、4～10時間の範囲内が好ましく、5～6時間の範囲内がより好ましい。

イミドアルコールとアクリル酸またはメタアクリル酸との反応は、触媒を用いることによって促進することができる。触媒として例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化亜鉛、リン酸、酸化アンチモン、チタン酸エステル、メトキシフェノール等の公知のエステル触媒が挙げられる。触媒の使用量は、イミドアルコール100重量%に対して、0.01～30重量%の範囲内であればよく、0.02～20重量%の範囲内が好ましく、0.1～10重量%の範囲内がより好ましい。

反応終了後、反応溶液に反応生成物に対する貧溶媒を加える。これによって生成する沈殿物を濾別、洗浄、乾燥することによって、反応性生物であるイミド(メタ)アクリレートを得ることができる。上記貧溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、メ

タノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどを挙
げることができる。

また、出発原料であるイミドアルコールは、対応するジカルボン酸無
水和物またはテトラカルボン酸無水和物とモノエタノールアミンとを有
5 機溶媒中で反応させることにより得ることができる。このとき、ジカル
ボン酸無水和物とモノエタノールアミンのモル比は、1 : 1 ~ 1 : 5 の
範囲内であればよく、1 : 1 ~ 1 : 2.5 の範囲内が好ましく、1 : 1
~ 1 : 1.5 の範囲内であることがより好ましい。テトラカルボン酸無
水和物とモノエタノールアミンのモル比は、1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲内
10 であればよく、1 : 2 ~ 1 : 5 の範囲内であることが好ましく、1 : 2
~ 1 : 3 の範囲内であることがより好ましい。

このイミドアルコールを合成する際に用いる有機溶媒としては、ジカ
ルボン酸無水和物もしくはテトラカルボン酸無水和物とモノエタノール
アミンのいずれをも溶解しうる極性有機溶媒が好ましい。具体的には、
15 例えば、スルホラン、N, N' - ジメチルアセトアミド、N, N' - ジ
メチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N' - ジメチ
ルプロピレン尿素等を挙げることができる。中でも溶解性、反応性の点
から特にスルホランを用いることが好ましい。

また、上記極性有機溶媒に、水と共沸混合物を作りやすい沸点 30℃
20 ~ 150℃の有機溶媒を併用することもできる。このような有機溶媒と
しては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘ
キサン、シクロヘキサン、イソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、
メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、四塩
化炭素、トリクロロエチレン等を挙げることができる。

上記のジカルボン酸無水和物またはテトラカルボン酸無水和物とモノエタノールアミンとの反応温度は、50℃～200℃の範囲内であればよく、100℃～180℃の範囲内が好ましく、140℃～160℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間は、3～20時間の範囲内であればよく、4～10時間の範囲内が好ましく、5～7時間の範囲内がより好ましい。

ジカルボン酸無水和物またはテトラカルボン酸無水和物とモノエタノールアミンとの反応は、触媒を用いることによって促進することができる。この触媒としては、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸、塩化亜鉛、リン酸、酸化アンチモン、チタン酸エステル、メトキシフェノールなどの公知のエステル触媒が挙げられる。触媒の使用量は、ジカルボン酸無水和物またはテトラカルボン酸無水和物100重量%に対して、0.01～30重量%の範囲内であればよく、0.05～20重量%の範囲内が好ましく、0.1～10重量%の範囲内がより好ましい。

上記のようにして得られたイミド（メタ）アクリレート化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明では、市販されているイミド（メタ）アクリレート化合物を用いることができる。具体的には、例えば、アロニックスTO-1429（商品名、東亜合成社製）などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

<（2）非イミド（メタ）アクリル系化合物>

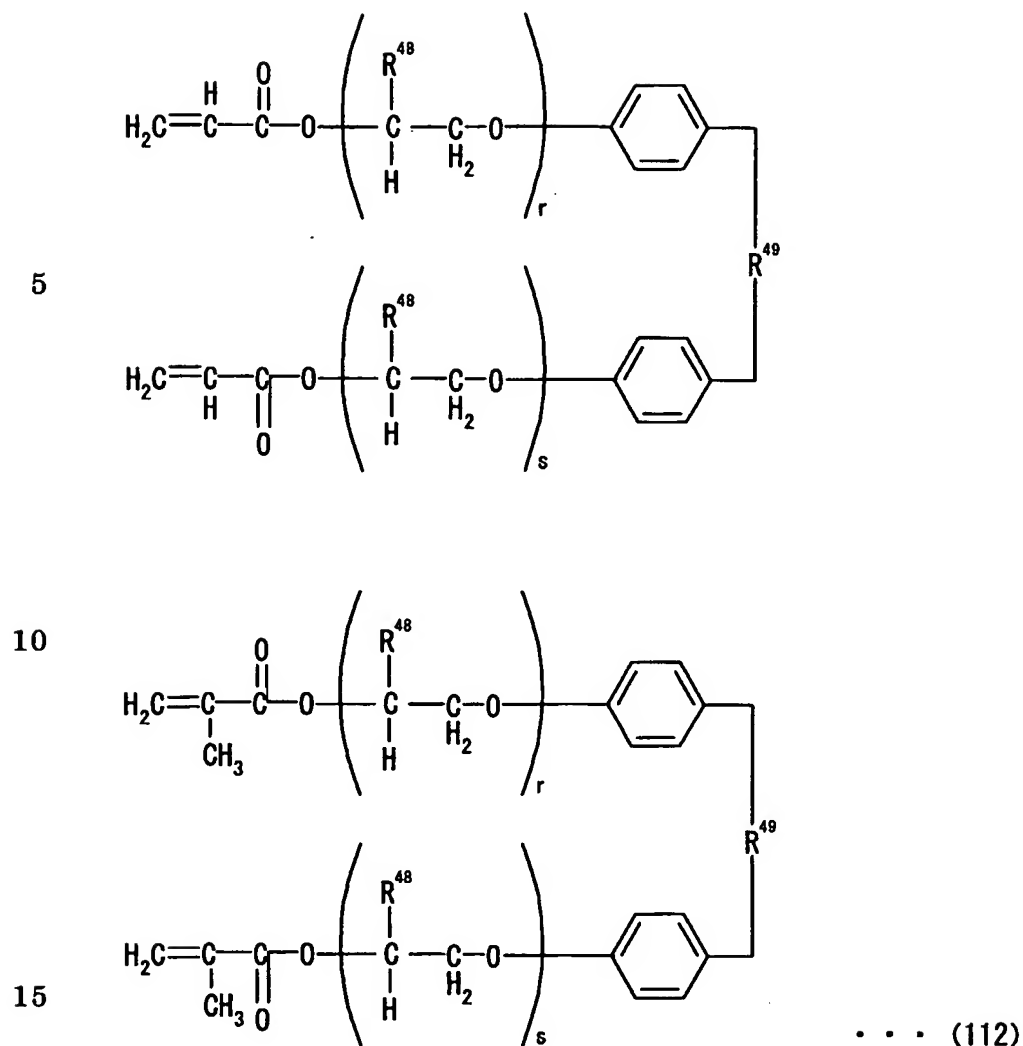
（2）非イミド（メタ）アクリル系化合物を、感光性樹脂組成物および感光性フィルムに用いることで、得られる感光性樹脂組成物または感

光性フィルムに対して、熱圧着時の流動性を付与することができるとともに、高い解像度も付与することができる。

(2) 非イミド(メタ)アクリル系化合物は、分子内に炭素間二重結合を少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されるものではないが、分子内に炭素間二重結合を2個以上有することが好ましい。この場合、光重合をより容易とすることができる。さらに、1分子中に芳香環および複素環の少なくとも一方を1個以上有する化合物であることがより好ましい。この場合、感光性フィルムに熱圧着時の流動性を付与し高い解像度を付与することができる。

特に、一分子中に $-(CHR^{48}CH_2-O)-$ で示す繰り返し単位(ただし、 R^{48} は、水素、メチル基、またはエチル基)を1個以上40個以下有する構造、好ましくは上記繰り返し単位を6個以上40個以下有する構造の化合物を用いることにより、硬化前のモノマーが、現像液であるアルカリ水溶液への溶解しやすくなる。そのため、未露光部の樹脂はアルカリ水溶液により速やかに溶解除去されやすくなり、短時間で良好な解像度を付与することができる。

具体的には、次に示す群(112)



(ただし、式中 R^{48} はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、またはエチル基を示し、 R^{49} はそれぞれ独立して2価の有機基を示し、 r および s は、それぞれ独立して2～20の何れかの整数を示す。) で表される、芳香環を二つ有するジ(メタ)アクリレート化合物の少なくとも何れか一方であることが好ましい。

なお、上記群(112)中、 r および s が0または1であると、組成物のアルカリ水溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向にあり好ましくない。また、 r および s が2以上のもものは

材料の入手が困難であること、および、アルカリ水溶液への溶解性は良好であるものの作製した感光性フィルムが吸湿し易くなる傾向があり好ましくない。

- (2) 非イミド(メタ)アクリル系化合物としては、具体的には、例
- 5 えば、ビスフェノールF EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、
ビスフェノールA EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、ビスフ
エノールS EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、1,6-ヘキ
サンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート
、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリ
10 レート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリ
トールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、
テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコ
ールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネ
オペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタク
15 リレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプ
ロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート
、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプ
ロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレ
ート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジ
20 メタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレン
グリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクレ
ート、1,6-ヘキサンジオールジメタクレート、ポリプロピレングリ
コールジメタクレート、2-ヒドロキシ1,3ジメタクロキシプロパン
、2,2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2

- , 2-ビス [4- (メタクロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、
2, 2-ビス [4- (メタクロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパ
ン、ポリエチレングリコールジクリレート、トリプロピレングリコール
ジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-
5 ビス [4- (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-
-ビス [4- (アクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパン、2-
-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクロキシプロパン、トリメ
チロールプロパントリメタクレート、テトラメチロールメタントリアク
リレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ポリプロピレ
10 ングリコールジメタクレート、1, 4-ブタンジオールジメタクレート
、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 6-メ
キサンジオールジメタクレート、1, 9-ノナンジオールメタクレート
、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1,
4-シクロヘキサンジメタノールジメタクレート、ジプロピレングリコ
15 ールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、
2, 2-水添ビス [4- (アクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プ
ロパン、2, 2-ビス [4- (アクリロキシ・ポリプロポキシ) フェニ
ル] プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリ
レート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポ
20 キシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ
アクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、イソシアヌル酸トリ
(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキ
シ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリト
ールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレー

ト、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリア
リル、グリシジルメタクレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3,
5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、4, 4'-イソ
5 プロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデ
ンジフェノールジアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタク
リレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタ
クロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -メタクロイルオ
キシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシ
10 プロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルア
クリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキ
シポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチ
ルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、トリアリル1
, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート等を挙げることができるが、これ
らに限定されるものではない。また、これら化合物は単独で用いてもよ
15 いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

また、上記以外の(メタ)アクリル系化合物として、例えば、トリア
リル-1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、ト
リアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパービタル、ジ
アリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジ
20 リルエーテル、ジアリルシアレート、ジアリルイソフタレート、ジアリ
ルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリ
ルスルフィドジアリルマレエート等を一部添加してもよい。これら化合
物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

さらに、本発明では、市販されている(2)非イミド(メタ)アクリ

レート化合物を用いることができる。具体的には、例えば、アロニックスM-210、M-211B（何れも商品名、東亜合成社製）、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200（何れも商品名、新中村化学工業社製）等のビスフェノールA EO変性ジ（メタ）アクリレート；アロニックスM-208（商品名、東亜合成社製）等のビスフェノールF EO変性（ $n=2\sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコールアクリレートDA-250（ナガセ化成社製）、ビスコート#540（商品名、大阪有機化学工業社製）等のビスフェノールA PO変性（ $n=2\sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコールアクリレートDA-721（商品名、ナガセ化成社製）等のフタル酸PO変性ジアクリレート；等を挙げることができる。

さらに芳香環は含まないが、アロニックスM-215（商品名、東亜合成社製）等のイソシアヌル酸 EO変性ジアクリレートやアロニックスM-315（商品名、東亜合成社製）、NKエステルA-9300（商品名、新中村化学工業社製）等のイソシアヌル酸 EO変性トリアクリレートなどのアクリレートを含有していてもよい。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

また、本発明にかかる感光性フィルムの柔軟性を優れたものとできる点から、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレート等の変性ジ（メタ）アクリレートを用いるとより好ましい。これら化合物は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合

わせて用いてもよい。

特に、変性ジ（メタ）アクリレートの一分子中に含まれる変成するEOの繰り返し単位が2～50の範囲内の化合物が好ましく、4～40の範囲内である化合物がより好ましい。EOの繰り返し単位により、アルカリ水溶液への溶解性が向上して現像時間が短縮される。なお、EOの繰り返し単位が50を超えると、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

上記の変性ジ（メタ）アクリレートは、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、可溶性ポリイミド100重量部に対し、1～200重量部配合することが好ましく、3～150重量部の範囲がさらに好ましい。上記の範囲を外れると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

<含有率（配合量）>

前記（1）および（2）の何れの（メタ）アクリル系化合物であっても、感光性樹脂組成物に対する配合量（含有率）は、少なくとも、（A）可溶性ポリイミド100重量%に対し、1～200重量%の範囲内となるように配合されることが好ましく、5～150重量%の範囲内となるように配合されることがより好ましい。

特に、（A）可溶性ポリイミドおよび（B）（メタ）アクリル系化合物の合計量を100重量%とした場合に、（A）可溶性ポリイミドが30～70重量%の範囲内、（B）（メタ）アクリル系化合物のうち、イミド（メタ）アクリレート化合物が5～60重量%の範囲内、および非イミド（メタ）アクリル系化合物が1～50重量%の範囲内で含有されていることが好ましい。

上記（Ａ）可溶性ポリイミドを基準とする場合でも、他の成分の合計量を基準とする場合でも、上記範囲内から外れた場合、特に下限値未満である場合には、圧着可能温度が高く、かつ解像度が低下する傾向にありため好ましくない。一方、上限値を超えると、Ｂステージ状態の感光性フィルムにベタツキが見られ、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなる上に、室温でも銅箔やポリイミドフィルムへ粘着しやすく、さらに硬化物が脆くなりすぎる傾向にあるため好ましくない。

また、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物において、（１）イミド（メタ）アクリル系化合物のみの配合量について見れば、（Ａ）可溶性ポリイミドおよび（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物全量の合計量１００重量％に対して、５～６０重量％の範囲内となるように配合することが好ましく、５～４０重量％の範囲内がより好ましく、５～３０重量％の範囲内がさらに好ましい。５重量％未満であると硬化後の感光性フィルムの難燃性が低下する傾向があるため好ましくない。一方、６０重量％を超えると感光性フィルムのベタツキがひどくなったり解像度が悪くなったりする傾向にあるため好ましくない。

同様に、（２）非イミド（メタ）アクリル系化合物のみの配合量について見れば、（Ａ）可溶性ポリイミドおよび（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物全量の合計１００重量％に対して、１～５０重量％の範囲内となるように配合されることが好ましく、１～４０重量％の範囲内がより好ましく、５～１０重量％の範囲内がさらに好ましい。１重量％未満であると圧着可能温度が高く、かつ解像度が悪くなる傾向にあるため好ましくない。一方、５０重量％を超えると、Ｂステージ状態のフィルムにベタツキが見られ、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなり、さらに硬化物

が脆くなりすぎる傾向にあり好ましくない。

本発明において、感光性樹脂組成物または感光性フィルムに含まれる
(B) (メタ) アクリル系化合物の含有率は、当該 (メタ) アクリル系
化合物の種類や、他の成分の種類、得られる感光性樹脂組成物や感光性
5 フィルムの用途等に応じて、適宜、好ましい範囲が存在するため、上述
した範囲内に限定されるものではない。例えば、上記含有率を変化させ
ることにより、感光性フィルムの耐熱性や圧着可能温度 (後述) を調整
することができる。

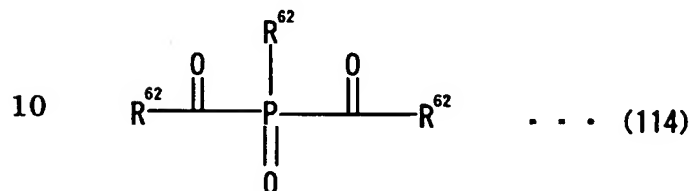
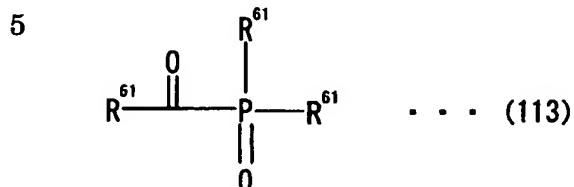
< (C) 光反応開始剤 >

10 本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムには、(C)
光反応開始剤が含まれることが非常に好ましい。特に、(C) 光反応開始
剤として、波長が 400 nm ~ 450 nm の範囲内にある光を吸収して
ラジカルを発生する化合物が含まれていることが好ましい。

汎用の露光機は、通常、水銀ランプやメタルハライドランプ等が用い
15 られ、i 線 (365 nm) や h 線 (405 nm) や g 線 (436 nm)
を含む。芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを含むポリ
イミドは、 π 共役による吸収により i 線を吸収する。それゆえ、本発明
においても、h 線や g 線で効率よくラジカルを発生しうる光反応開始剤
との組み合わせを用いることが非常に好ましい。そこで、本発明にかか
20 る感光性樹脂組成物および感光性フィルムには、(A) 可溶性ポリイミド
および (B) (メタ) アクリル系化合物に加えて、400 nm ~ 450 nm
の波長を吸収してラジカルを発生する光反応開始剤を含むことが好ま
しい。

光反応開始剤として、光により g 線や i 線程度の長波長の光によりラ

ジカルを発生する化合物の一例として、次に示す式 (113) および (114) で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物が挙げられる。これにより発生したラジカルは、2 結合を有する反応基 (ビニル・アクロイル・メタクロイル・アリル等) と反応し架橋を促進する。



(ただし、式中 R^{61} は、それぞれ独立して、 C_6H_5- 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ を指し、 R^{62} は、それぞれ独立して、 C_6H_5- 、 $\text{CH}_3\text{O}-$ (メトキシ基)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ (エトキシ基)、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-$ を指す。)

特に、上記式 (113) で表されるアシルフォスフィンオキシドが 2 個のラジカルを発生するのに対し、上記式 (114) で表されるアシルフォスフィンオキシドは、 α 開裂により 4 個のラジカルを発生するのでより好ましい。これら化合物は 1 種類のみを用いても良いし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

ポリイミド樹脂の側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、炭素間三重結合を硬化させるためには、上記ラジカル発生型の光反応開始剤の代わりに、光カチオン発生型の光反応開始剤を用いてもよい。具体的には、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨー

ドニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルフォニウム塩類・ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。これら化合物は1種類のみを用いても良いし、2種類以上を混合して用いてもよい。このとき、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

側鎖に付けたエポキシ基、炭素間二重結合、炭素間三重結合を硬化させるためには、光反応開始剤として光塩基発生剤（光塩基発生型の光反応開始剤）を用いてもよい。具体的には、例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、またはニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等を挙げることができる。これら化合物は1種類のみを用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

<増感剤（色素）>

本発明では、光反応開始剤として種々のパーオキシサイドを組み合わせ用いることが好ましい。特に、実用に供しうる感光感度を達成するため、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンと各種増感剤（色素）とを組み合わせ用いると、特に好ましい。

本発明で用いられる増感剤（色素）としては、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファ

- ーキノン、ベンジル、4, 4' -ジメチルアミノベンジル、3, 5 -ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N -メチル -4 -ピペリドン、3, 5 -ビス (ジメチルアミノベンジリデン) -N -メチル -4 -ピペリドン、3, 5 -ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N -エチル -4 -ピペリドン、3, 3' -カルボニルビス (7 -ジエチルアミノ) クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2 -メチル -1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] -2 -モルフォリノプロパン -1 -オン、2, 4 -ジメチルチオキサントン、2, 4 -ジエチルチオキサントン、2, 4 -ジイソプロピルチオキサントン、3, 5 -ジメチルチオキサントン、3, 5 -ジイソプロピルチオキサントン、1 -フェニル -2 - (エトキシカルボニル) オキシイミノプロパン -1 -オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5 -ニトロアセナフテン、2 -ニトロフルオレン、アントロン、1, 2 -ベンズアントラキノン、1 -フェニル -5 -メルカプト -1 H -テトラゾール、チオキサンテン -9 -オン、10 -チオキサンテノン、3 -アセチルインドール、2, 6 -ジ (p -ジメチルアミノベンザル) -4 -カルボキシシクロヘキサノン、2, 6 -ジ (p -ジメチルアミノベンザル) -4 -ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6 -ジ (p -ジエチルアミノベンザル) -4 -カルボキシシクロヘキサノン、2, 6 -ジ (p -ジエチルアミノベンザル) -4 -ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6 -ジメチル -7 -エチルアミノクマリン、7 -ジエチルアミノ -4 -メチルクマリン、7 -ジエチルアミノ -3 - (1 -メチルベンゾイミダゾリル) クマリン、3 - (2 -ベンゾイミダゾリル) -7 -ジエチルアミノクマリン、3 - (2 -ベンゾチアゾリル) -7 -ジエチルアミノクマリン、2 - (

p-ジメチルアミノスチリル) ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル) キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル) キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル) ゼンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら化合物は1種類のみを用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

上記の中でも特に好ましい増感剤として、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のビス-4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン誘導体、または3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン等のクマリン誘導体を挙げる事ができる。

<光重合助剤>

また、本発明では、実用に供しうる感光感度を達成するため、光反応開始剤に、光重合助剤を組み合わせ用いることができる。光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソamilベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパント

- リチオグリコレート、トリメチロールエタントリ（3-メルカプトプロ
ピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサ（3-メルカプトプロピ
オネート）、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、t-ブ
チルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシメトキシベンゾエ
5 ート、t-ブチルペルオキシニトロベンゾエート、t-ブチルペルオキ
シエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート
、ジt-ブチルジペルオキシイソフタレート、トリt-ブチルトリペル
オキシトリメリテート、トリt-ブチルトリペルオキシトリメシテート
、テトラt-ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチ
10 ル-2, 5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、3, 3', 4, 4'
'-テトラ（t-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,
3', 4, 4'-テトラ（t-アミルペルオキシカルボニル）ベンゾフ
ェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ヘキシルペルオキシカルボ
ニル）ベンゾフェノン、2, 6-ジ（p-アジドベンザル）-4-ヒド
15 ロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（p-アジドベンザル）-4-カ
ルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（p-アジドベンザル）-4-
メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（p-アジドベンザル）-4-
ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ（p-アジドベンザル
）-1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ（p-アジドベンザル）
20 -4-ピペリドン、3, 5-ジ（p-アジドベンザル）-N-アセチル-
4-ピペリドン、3, 5-ジ（p-アジドベンザル）-N-メトキシカ
ルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ（p-アジドベンザル）-4-ヒ
ドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（m-アジドベンザル）-4-
カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（m-アジドベンザル）-4-

- メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジドベンザル) -4
 -ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (m-アジドベンザ
 ル) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル)
) -4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-アセチ
 5 ル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-メトキ
 シカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデ
 ン) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドシン
 ナミリデン) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-ア
 ジドシンナミリデン) -4-シクロヘキサノン、3, 5-ジ (p-アジ
 10 ドシンナミリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジ
 ドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコ
 ン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-
 プロパントリオール-2- (o-アセチル) オキシム、1, 3-ジフェニ
 ル-1, 2, 3-プロパントリオール-2- (o-n-プロピルカルボニ
 15 ル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオール-
 2- (o-メトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1,
 2, 3-プロパントリオール-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム
 、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオール-2- (o-ベ
 ンゾイル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリ
 20 オール-2- (o-フェニルオキシカルボニル) オキシム、1, 3-ビス
 (p-メチルフェニル) -1, 2, 3-プロパントリオール-2- (o-
 ベンゾイル) オキシム、1, 3-ビス (p-メトキシフェニル) -1,
 2, 3-プロパントリオール-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム
 、1- (p-メトキシフェニル) -3- (p-ニトロフェニル) -1,

2, 3-プロパントリオール-2-(*o*-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

また、別の助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。これら化合物は1種類のみを用いても良いし、2種類以上を組み合わせ

5 用いてもよい。

このように、本発明における(C)光反応開始剤は、ラジカル発生型、光カチオン発生型、光塩基発生型の少なくとも何れかの化合物を用い

10 ればよく、さらには、増感剤(色素)および/または光重合助剤を組み合わせ

用いることができる。したがって、本発明では、ラジカル発生型、光カチオン発生型、光塩基発生型の3種類だけでなく、これら狭義の光反応開始剤に、増感剤(色素)および/または光重合助剤を組み合わせ

15 せたものについても、広義の(C)光反応開始剤と称するものとする。

また、本発明における(C)光反応開始剤の好ましい例としては、前記3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと増感剤との組み合わせだけでなく、アシルフォスフィンオキシド化合物であってもよい。

< (C) 光反応開始剤の含有率(配合量) >

20 光反応開始剤および増感剤等の総重量(すなわち広義の(C)光反応開始剤の配合量)は、前記(A)可溶性ポリイミド、(B)(メタ)アクリル系化合物、(D)難燃剤の合計重量を基準(100重量%)として、0.001~15重量%の範囲内で配合することが好ましく、0.001~10重量%の範囲内で配合することがより好ましく、0.01

～10重量%の範囲内で配合することがさらに好ましく、0.01～5重量%の範囲内で配合することが特に好ましい。0.001～15重量%の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりする場合がある。

5 また、増感剤単独で見た場合、増感剤は、(A)可溶性ポリイミド100重量部に対し、0.1～50重量部配合することが好ましく、0.3～20重量部とすることがさらに好ましい。0.1～50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

10 さらに、光重合助剤単独で見た場合、光重合助剤は、可溶性ポリイミド100重量部に対し、0.1～50重量部配合されることが好ましく、0.3～20重量部の範囲がさらに好ましい。0.1～50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

15 <(D)難燃剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムには、(D)難燃剤が含まれていることがより好ましい。

本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルム、積層体の用途は特に限定されるものではないが、前述したように、電子部品に好適
20 に用いることができるものである。ここで、電気・電子部品には難燃規制がある。具体的には、例えば、FPCやハードディスク装置のヘッド部分は高温に長時間曝されるため、燃焼を起こすおそれがある。そこで、このような電気・電子部品に用いるカバーレイフィルム等についても高度の難燃性が要求される。そのため、感光性樹脂組成物および感光性

フィルムが硬化した後には、難燃性を発揮できるとより好ましい。

本発明で用いられる（D）難燃剤としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、その構造中にハロゲン原子を含むハロゲン化合物、その構造中にリン原子を含むリン化合物、およびその構造中にシロキサン構造を含むシロキサン化合物の少なくとも何れかを挙げることで
5 できる。換言すれば、本発明で用いられる（D）難燃剤は、ハロゲン、リンおよびシロキサン結合からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の原子および／または部位が共有結合している化合物が好ましいと表現できる。

- 10 上記ハロゲン化合物においては、難燃性を効果的に付与できる点から、化合物中のハロゲン含有量は15重量%以上であることが好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上であることがさらに好ましく、40重量%以上であることが特に好ましく、50%以上であることが最も好ましい。ハロゲンとしては、特に塩素または臭素を用いた
15 ものが一般的に用いられる。

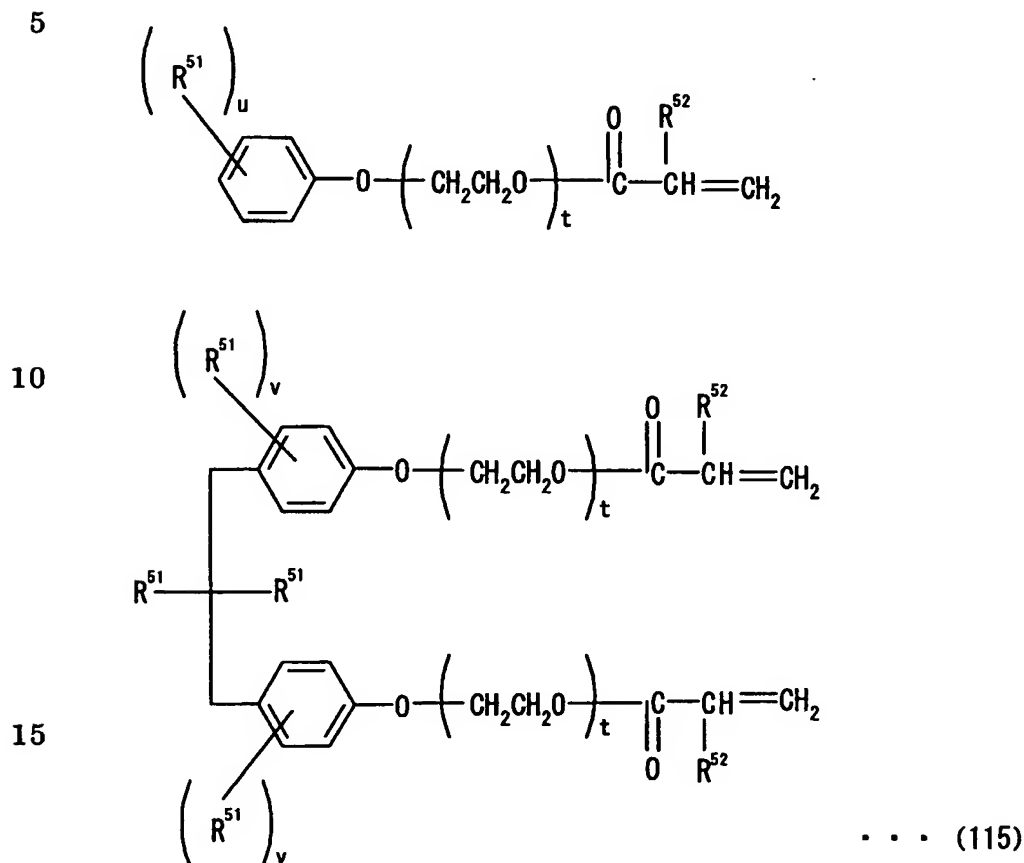
上記リン化合物においては、難燃性を効果的に付与できる点から、化合物中のリン含有量は5.0重量%以上であることが好ましく、7.0重量%以上であることがより好ましい。

- 20 上記シロキサン化合物においては、耐熱性および難燃性を効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物（フェニルシロキサン化合物）であることが好ましい。

<難燃剤としてのハロゲン化合物>

本発明において用いられる（D）難燃剤のうち、ハロゲン化合物を用いる場合、1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素間二重結合を1個以

上有するようなハロゲン系（メタ）アクリル化合物を好ましく用いることができる。具体的には、次に示す群（115）のハロゲン系（メタ）アクリル系化合物から選択される少なくとも１種類以上の化合物を含むことが好ましい。



（ただし、式中 R^{51} はハロゲン原子を示し、 R^{52} はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、 t は 0 ～ 10 の何れかの整数を示し、 u は 1 ～ 5 の何れかの整数を示し、 v は 1 ～ 4 の何れかの整数を示す。）

上記ハロゲン系（メタ）アクリル系化合物は何れも硬化性反応基を有しており、耐熱性と難燃性を同時に付与できるという利点がある。

本発明におけるハロゲン化合物に含まれるハロゲンとしては、塩素や臭素等が挙げられるが、難燃性の付与という面から、臭素が好ましい。

すなわち、本発明におけるハロゲン化合物は含臭素化合物であることが好ましい。特に、上記群（115）のハロゲン系（メタ）アクリル系化合物等では、1分子中、臭素は3つ以上含まれていることが好ましく、難燃性の向上という点からは、臭素含有率は高いほど好ましい。

- 5 上記群（115）で示される含臭素（メタ）アクリル化合物としては、具体的には、例えば、ニューフロンティアBR-30（トリブロモフェニルアクリレート）、BR-30M（トリブロモフェニルメタクリレート）、BR-31（EO変性トリブロモフェニルアクリレート）、BR-42M（EO変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート）
- 10 （何れも第一工業製薬社製）等の臭素系モノマー；ピロガードSR-245（第一工業製薬社製）等の臭素化芳香族トリアジン；ピロガードSR-250、SR-400A（第一工業製薬社製）等の臭素化芳香族ポリマー；ピロガードSR-990A（第一工業製薬社製）等の臭素化芳香族化合物；等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いても
- 15 よいし2種類以上を混合して用いてもよい。なお、炭素間二重結合を持たないハロゲン化合物であっても、添加により難燃性を付与することができるため、同様に用いることができる。

- また、本発明におけるハロゲン化合物は、1分子中にハロゲン原子を有するリン化合物であってもよい。具体的には、例えば、CLP（トリ
- 20 ス（2-クロロエチル）ホスフェート）、TMCP（トリス（クロロプロピル）ホスフェート）、CRP（トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート）、CR-900（トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート）（何れも大八化学社製）等の含ハロゲンリン酸エステル等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし2種類以上を

混合して用いてもよい。

さらに、(D) 難燃剤として、ハロゲン化合物を用いる場合には、三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモン（まとめて酸化アンチモンと称する）の少なくとも一方を添加すると、樹脂の熱分解開始温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上げることができる。

酸化アンチモンの添加量は特に限定されるものではないが、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、(D) 難燃剤の合計 100 重量%に対して、0.1～10 重量%の範囲内であることが好ましく、1～6 重量%の範囲内であることがより好ましい。

ここで、本発明における (D) 難燃剤としては、リン化合物およびシロキサン化合物を用いることが特に好ましい。これは次の理由による。

電気・電子部品に対する難燃規制は、単なる燃焼の抑制・防止だけにとどまらず、近年では、世界的な環境問題、人体に対する安全性問題への関心の高まりとともに、非公害性、低毒性、安全性へと重点が移っている。そのため、難燃規制は、単に燃えにくいだけでなく、加熱により発生する有毒ガスや発煙性物質を低減することも要望されつつある。

カバーレイフィルムに代表されるプリント配線板用の絶縁性樹脂やソルダーレジストでは、従来、難燃剤として使用されているハロゲン化合物は大部分が臭素系であって、テトラブロモビスフェノール A を中心とする臭素化エポキシ樹脂などが広く使用されている。しかしながら、ハロゲンを含む難燃剤は環境に悪い影響を与えるので、臭素系難燃剤に替えて、非ハロゲン系難燃剤の検討が進められている。

非ハロゲン系難燃剤としては、窒素系、リン系、無機系化合物などが挙げられるが、一般に窒素系化合物は樹脂の硬化性への影響があり、リン系化合物は耐湿性低下などの影響があり、実用が困難な状況である。それゆえ、従来では、電気絶縁性や耐加水分解性などが要求されるカバーレイフィルムに使用できる難燃材料の選択の幅が限られていた。

また、近年、シロキサン化合物が難燃剤として検討されているが、難燃効果を発揮できる樹脂の種類が非常に限られている。さらにシロキサン化合物単独の添加では大きな難燃効果を持つものは極めて少なく、比較的効果が認められたものでも厳しい難燃基準を満たすには多量に添加する必要があり、その結果、感光性樹脂組成物の諸物性に悪影響が生じるとともに、コスト的にも不利であるため実用的ではなかった。

しかしながら、本発明において用いられるリン化合物およびシロキサン化合物は、感光性樹脂組成物の諸物性に影響を及ぼすことがない等、実用性に優れており、それゆえ、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムの品質をより一層向上させることができる。

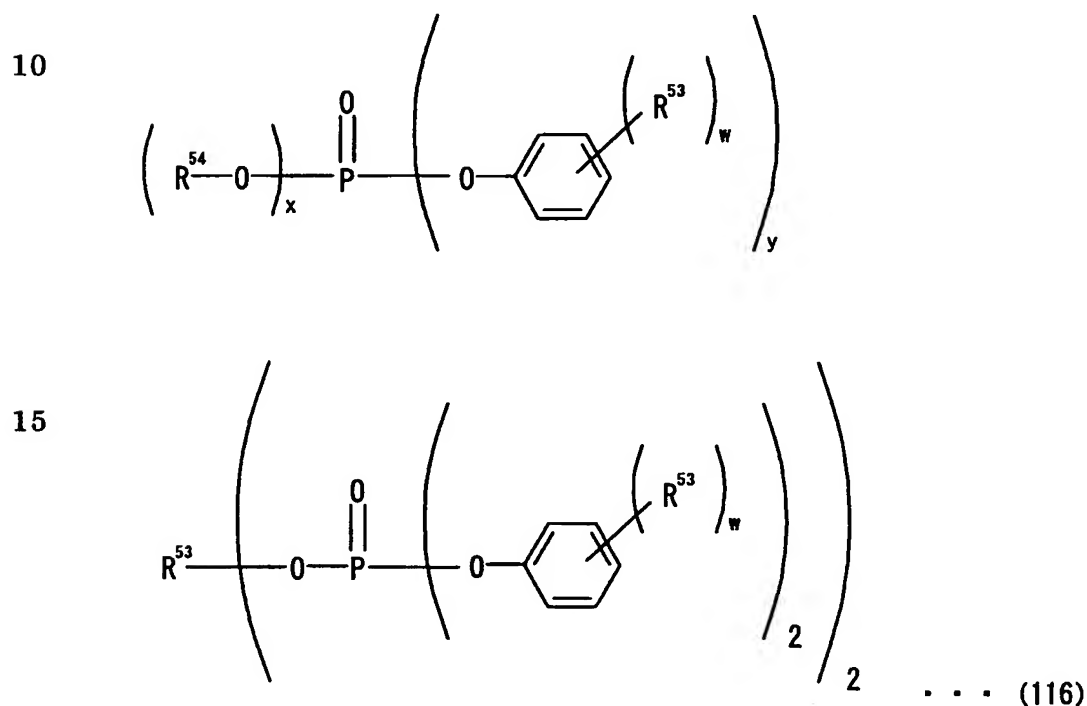
< (D) 難燃剤としてのリン化合物 >

本発明において用いられる (D) 難燃剤のうち、リン化合物を用いる場合、その具体的な化合物としては特に限定されるものではないが、特に、(1) リン酸エステル (縮合リン酸エステルも含む)、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィンオキサイドから選択される化合物と、(2) 10%重量損失温度が300℃以上500℃以下である化合物であって1分子中にリン原子および窒素原子を同時に含む化合物 (リン-窒素化合物) とを挙げることができる。

< リン化合物 (1) >

上記リン化合物（１）のうち、特に、リン酸エステル（縮合リン酸エステルも含む）およびホスフィンオキサイドは、可溶性ポリイミドとの相溶性が良好であるため好ましく用いられる。

リン酸エステルについては、さらには、難燃性を付与でき、かつ耐加水分解性に優れるという点から、芳香環を１つ以上有するリン酸エステルであることが望ましく、さらに好ましくは芳香環を２つ以上有するリン酸エステルであることが望ましい。具体的には、例えば、次に示す群（116）



20 （ただし、 R^{53} はメチル基を示し、 R^{54} はアルキル基またはフェニル基を示し、 R^{55} は２価の有機基を示し、 w は０～３の何れかの整数を示し、 x および y は $x+y=3$ を満たす０～３の何れかの整数を示す。）

で表されるようなリン酸エステルであることが好ましい。さらに好ましくは、芳香環を２つ以上有するリン酸エステルであることが望ましい。

このようなリン酸エステル化合物は、アルカリ水溶液に溶解するため、感光性カバーレイフィルムの材料として用いた場合、アルカリ水溶液で現像することができる。

このようなリン化合物としては、具体的には、例えば、T P P（トリフェニルホスフェート）、T C P（トリクレジルホスフェート）、T X P（トリキシレニルホスフェート）、C D P（クレジルジフェニルホスフェート）、P X-110（クレジル2, 6-キシレニルホスフェート）（何れも大八化学社製）等のリン酸エステル；C R-733S（レゾシノールジホスフェート）、C R-741、C R-747、P X-200）（何れも大八化学社製）等の非ハロゲン系縮合リン酸エステル、ビスコートV3PA（大阪有機化学工業社製）、M R-260（大八化学社製）などのリン酸（メタ）アクリレート、亜リン酸トリフェニルエステル等の亜リン酸エステル等が挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし2種類以上を用いてもよい。

耐加水分解性という点からは、リン化合物は加圧加湿条件下で加水分解しやすい傾向があるが、縮合リン酸エステルを用いると、難燃性の付与と耐加水分解性の両方を実現することが可能となる。また、難燃剤として、臭素化合物とリン化合物を併用すると、その相乗効果により、硬化後の感光性フィルムの難燃性を、少ない難燃剤の添加量で実現することが可能となる。

なお、リン化合物（1）のうち、他の化合物は従来公知のものを用いることができる。また、リン酸エステルを含むリン化合物（1）は、単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

<リン化合物（2）>

上記リン化合物（２）（リン－窒素化合物）は、燃焼時においてリン原子の脱水作用と窒素原子から発生する不活性ガスによる難燃性の相乗効果が期待できるため好ましく用いられる。なお、本発明における前記「１０％重量損失温度」とは、示差走査熱量計（セイコー電子社製ＴＧ／ＤＴＡ２２０）を用いて、空気下で昇温速度２０℃／分で２０℃から
5 ６００℃までの温度範囲を測定し、サンプルの重量が１０％減少するときの温度を示すものとする。

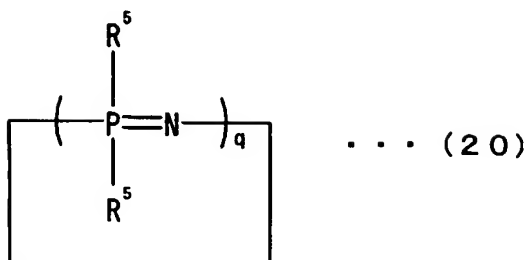
本発明において、リン化合物（２）の１０％質量減少温度が３００℃未満であると、その熱分解温度もしくは蒸発温度が低すぎるため好ましくない。一方、１０％質量減少温度が５００℃を超えると、その熱分解温度もしくは蒸発温度が高すぎて、それぞれ難燃作用が十分に発現しないため好ましくない。

このようなリン化合物（２）として好ましく用いられるものは、ホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸アンモニウム、およびポリリン酸アンモニウムから選択される化合物が挙げられる。これらリン化合物（２）は１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上の化合物を同時に用いてもよい。

このリン化合物（２）を用いることにより、ハロゲン化合物を使用せずに、硬化後の感光性フィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与することができる。また、Ｂステージ状態の感光性フィルムに熱流動性を与えることもできる。

<ホスファゼン化合物>

上記リン化合物（２）のうち、ホスファゼン化合物としては、耐熱性、耐加水分解性、難燃性、耐薬品性の点から、次に示す式（２０）



5

(ただし、式中 R^5 は、それぞれ独立してハロゲンを含まない1価の有機基または水素原子を示し、 q は3～30の何れかの整数を示す。)

で表されるシクロホスファゼン化合物を好ましく用いることができる。

10 なお、式(20)中の有機基 R^5 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}$
 $\text{R}-$ (R は1価の有機基)を介してリン原子を結合する有機基であるこ
 とが好ましく、具体的には、例えば、ビニルエーテル基、スチレンエー
 テル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アリル基などを挙げ
 ることができる。中でも、有機基 X はフェノキシ基が好ましい。

15 具体的な化合物としては、ジフェノキシホスファゼン、フェノキシイ
 ソプロポキシホスファゼン、アミドホスファゼン等を挙げることができ
 る。市販の商品名としては、SP-100、SPS-100、SPD-100、SPE-100、
 S-134(何れも大塚化学社製)等をあげることができ、これら化合物は
 単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

20 また、本発明で好適に用いられるホスファゼン化合物としては、前記
 式(20)中の有機基 R^5 が、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-ブ
 テニル基から選ばれる1種以上の置換基、好ましくはアリル基という反
 応性置換基を有するホスファゼン化合物であってもよい。また、前記式
 (20)中のホスファゼン化合物の重合度 n が異なるホスファゼンの共
 重合体を用いることもできる。

上記反応性置換基を有するホスファゼン化合物としては、具体的には、例えば、ビス（２－アリルフェノキシ）ホスファゼン、ビス（２－メトキシ－４－アリルフェノキシ）ホスファゼン、フェノキシアリルホスファゼン等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

リン化合物（２）として、上記ホスファゼン化合物を用いると、硬化後の感光性フィルムに難燃性を付与できるだけでなく、電気絶縁性も優れたものとすることができる。また、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸アンモニウムまたはポリリン酸アンモニウムは、硬化後の感光性フィルムに難燃性を付与するという点では優れているが、電気絶縁性が良くない傾向があるので、ホスファゼン化合物を用いることがより好ましい。

<リン酸メラミン・ポリリン酸メラミン>

次に、リン酸メラミンとは、リン酸とメラミンが様々な比で結合した化合物一般を指す。リン酸が１００％メラミンと結合せず、アンモニア、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属と結合している場合も、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はリン酸メラミンと称する。

本発明において、リン酸メラミンとして用いることができる化合物としては、例えば、商品名：P-7202（三和ケミカル社製）、Fyrol MP（登録商標、アクゾノーベル社製）、Antiblaze NH（登録商標、オルブライトアンドウィルソン社製）、melapur MP（登録商標、D S M社製）等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、２

種以上を混合して用いてもよい。

さらに、ポリリン酸メラミンは、ポリリン酸（リン酸の3量体以上の脱水縮合体）とメラミンが様々な比で結合した化合物一般を指す。ポリリン酸の縮合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造については特に
5 限定せずに用いることができる。またリン酸の単位構造100%がメラミンと結合せず、一部がアンモニア、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物、またはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属で置換されていても、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸メラミンと称する。

10 本発明において、ポリリン酸メラミンとして用いることができるものとしては、例えば、商品名：MPP-A（三和ケミカル社製）、PMP-100（日産化学社製）、melapur 200（登録商標、DSM社製）等を挙げる
ことができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

15 <リン酸アンモニウム・ポリリン酸アンモニウム>

リン酸アンモニウムは、リン酸とアンモニアが結合した化合物一般を示す。また、ポリリン酸アンモニウムは、ポリリン酸とアンモニアが様々な比で結合した化合物一般を指す。ポリリン酸アンモニウムについてもポリリン酸の縮合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造について
20 は特に限定せずに用いることができる。

また、リン酸の単位構造100%がアンモニアと結合せず、一部が例えばメラミン、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物、またはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属で置換されていても、アンモニアと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸

アンモニウムと称する。

本発明において、ポリリン酸アンモニウムとして用いることができるものとしては、例えば、商品名：スミセーフP（登録商標、住友化学工業社製）、スミセーフPM（登録商標、住友化学工業社製）、テラージュC60（登録商標、チッソ社製）、FCP-700（鈴裕化学社製）、タイエンS（太平化学産業社製）、ノンネンPR-62（丸菱油化工業社製）、Exolit AP422（登録商標、クラリアント社製）、Exolit AP462（登録商標、クラリアント社製）、Phos-Chek P30（登録商標、ソルーシア社製）等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

ポリリン酸アンモニウムは、トリアジン系の縮合系窒素含有化合物との組み合わせにより耐熱性を向上させることができ、特殊な表面被覆技術により耐加水分解性を改善することができる。

<（D）難燃剤としてのシロキサン化合物>

本発明において用いられる（D）難燃剤のうち、シロキサン化合物を用いる場合、難燃性を付与するというから芳香環（フェニル基）を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物、すなわちフェニルシロキサン化合物であることが好ましい。

上記フェニルシロキサン化合物においては、全有機置換基のうち、芳香族基を10%以上含有していればよく、20%以上含有していることが好ましく、25%以上含有していることが好ましい。芳香族基の含有率が高ければ高いほど難燃の効果が高くなり望ましい。

芳香族基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を含有させる場合、（A）可溶性ポリイミドや（B）（メタ）アクリル系化合物への

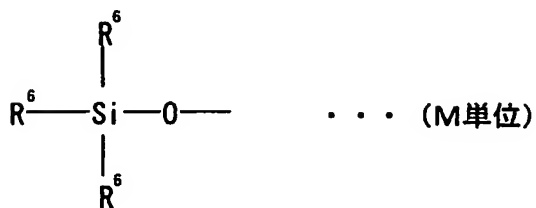
(D) 難燃剤の分散性や相溶性が低下する傾向にある。この場合、感光性樹脂組成物をフィルム化すると、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムか、不透明なフィルムしか得られない傾向にある。

- 5 また、芳香族基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られ難いが、添加量を多くすると、硬化後の感光性フィルムの諸物性（例えば機械強度等）が大幅に低下してしまう傾向がある。

＜シロキサン化合物の具体例＞

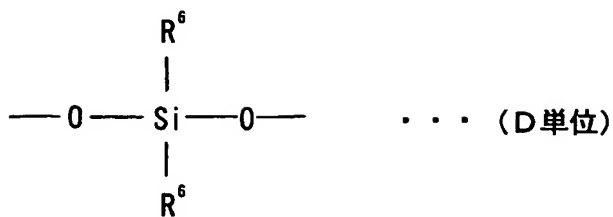
- 10 フェニルシロキサン化合物は、シリコーン樹脂の一種であり、以下に示すM単位：1官能性シロキサン単位と、D単位：2官能性シロキサン単位と、T単位：3官能性シロキサン単位と、Q単位：4官能性シロキサン単位とのうち、少なくとも何れかが重合してなる構造を有している。

- 15 M単位



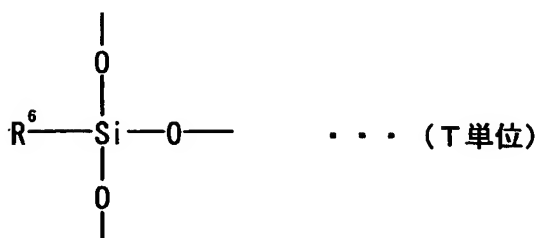
- 20 (ただし、式中R⁶は有機基を示す)

D単位



5 (ただし、式中 R^6 は有機基を示す)

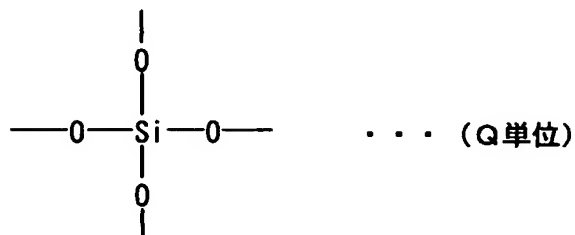
T 単位



10

(ただし、式中 R^6 は有機基を示す)

Q 単位



15

本発明で難燃剤として用いることが可能なシロキサン化合物は特に限定されるものではないが、特に、(1) T 単位および Q 単位の少なくとも一方を含有するシロキサン化合物、および (2) D 単位を含有するシロキサン化合物の少なくとも一方を難燃剤として用いることが好ましい。

20

なお、上記各単位のうち、有機基 R^6 は、特に限定されるものではなく、それぞれ同じでも異なってもよい。有機基 R^6 としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシ

ル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、（メタ）アクリル基、アリル基等のアルケニル基；フェノール基、スチリル基、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基；アルコキシ基、ポリエーテル基、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、またはこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した１価有機基等が挙げられる。本発明におけるシロキサン化合物は、これらの有機基を１種類のみ含有していてもよいし、２種類以上含有していてもよい。

10 <シロキサン化合物（１）>

上記シロキサン化合物（１）の場合、当該シロキサン化合物（１）は分岐構造を含む化合物となり、良好な難燃性が与えられる。特に、Ｔ単位を含むことが好ましい。

また、シロキサン化合物（１）では、上記ＴおよびＱ単位（分岐単位）を全体のシロキサン単位の２０モル％以上含有することが好ましい。２０モル％未満であると、シロキサン化合物の耐熱性が低下して難燃性の効果が下がり、また、シロキサン化合物自体の粘度が低すぎて感光性フィルムを作製した場合にフィルム表面にシリコーン化合物がしみ出すおそれがある。

20 さらに、シロキサン化合物（１）では、上記分岐単位を全体のシロキサン単位の３０モル％以上含有することが好ましく、９５モル％以下含有することが好ましい。３０モル％以上であると（Ｂ）成分：シリコーン化合物の耐熱性が一層上がり、これを含むカバーレイフィルムの難燃性が大幅に向上する。しかしながら、９５モル％を超えると、シリ

コーン主鎖の自由度が減少して、燃焼時の芳香族基の縮合が生じ難くなる場合があり、顕著な難燃性を発現し難くなるおそれがある。

シロキサン化合物（１）は、前述したように、含有する有機基の２０モル％以上が芳香族基であることが特に好ましい。この範囲以下である
5 と、燃焼時に芳香族基同士の縮合が起こりにくくなり難燃効果が低下する場合がある。

含有する有機基に占める芳香族基の比率としては、下限が２０モル％であればよいが、４０モル％以上であることが好ましく、６０モル％以上であることがより好ましい。一方、上限については、９５モル％以下
10 であればよく、９０モル％以下が好ましい。最も好ましくは６０モル％以上８５モル％以下の範囲内を挙げることができる。

特に、前記Ｔ単位１００モル％のうち、当該Ｔ単位におけるＲ⁶が芳香族基となっている構造単位が２０モル％以上含まれていることが好ましく、当該Ｔ単位におけるＲ⁶がフェニル基となっていることが好ましい。

40～85モル％の範囲内であれば、燃焼時の芳香族基が一層効率的に縮合できると同時に、（Ａ）可溶性ポリイミドとの相溶性が良く分散性が改善され、極めて良好な難燃効果を発現できる。しかしながら、
15 95モル％を超えると、芳香族基同士の立体障害により、これらの縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃効果を発現しにくくなる場合がある。
20

シロキサン化合物（１）が含有する芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフタレン、またはこれらの誘導体であればよいが、シロキサン化合物の安全性の面から見れば、上述したように、特にフェニル基が好ましい。

また、シロキサン化合物（１）に含まれる有機基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち、上記芳香族基以外の有機基としてはメチル基が好ましく、さらに末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基、ビニル基、（メタ）アクリル基のうちから選ばれる１種類または

5 2種類以上の官能基であることが好ましい。これらの官能基を有する末端基の場合、（Ａ）可溶性ポリイミドとシロキサン化合物との混合時に、感光性樹脂組成物のゲル化が起こりにくく、均一に分散することができる。そのため、感光性フィルムの外観を損なうことなく、硬化後に一層良好な難燃性や耐熱性を実現することができる。

10 特に、シロキサン化合物（１）は、ビニル基、（メタ）アクリル基のうちから選ばれる１種類または２種類以上の官能基を末端基として含有することがより好ましい。すなわち、前記分岐構造を含むシロキサン化合物では、その末端基が、ビニル基および（メタ）アクリル基の少なくとも一方となっていることが好ましい。（Ｄ）難燃剤であるシロキサン

15 化合物として、末端基に反応性の炭素間不飽和結合を有する化合物を用いることにより、光硬化および熱硬化させる時に、本発明に用いられる（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物と共重合することが可能となり、硬化後の感光性フィルムの難燃性および耐熱性に寄与する同時に、現像処理中に露光後のフィルムからシロキサン化合物が溶出することを防止することができる。末端基に反応性の炭素間不飽和結合を持たないシロキサン化合物を用いた感光性フィルムの場合、現像処理中にシロキサン化合物が現像液に溶出し、硬化後のフィルムの難燃性が低下してしまうことがある。

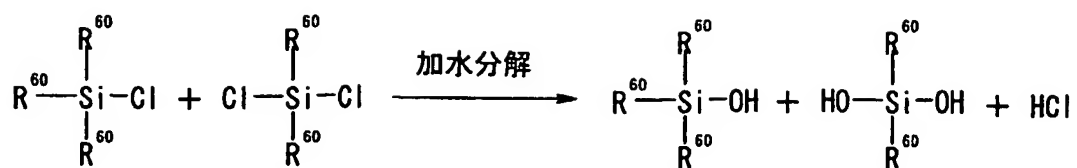
20

また、上記シロキサン化合物（１）の平均分子量（重量平均分子量）

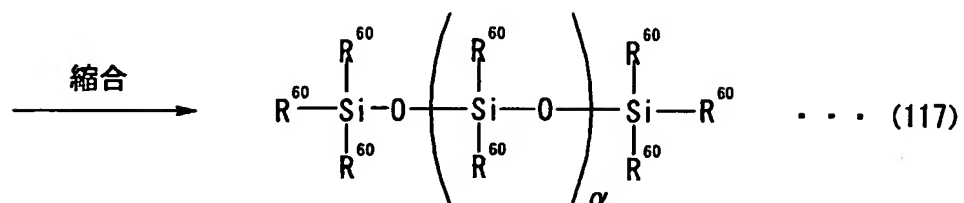
は、特に限定されるものではないが、好ましくは400以上50,000以下である。平均分子量が50,000を超えると、シロキサン化合物自体の粘度が高くなり過ぎる。そのため、(A) 可溶性ポリイミドや(B) (メタ) アクリル系化合物との相溶性が悪くなり、シロキサン化合物が均一に分散できなくなるため、難燃性やフィルム形成能が劣る傾向がある。一方、平均分子量が400未満であれば、当該シロキサン化合物を入手し難いだけでなく、粘度が低すぎてフィルムからしみ出すおそれがあり、さらに、大量に配合しないと難燃効果を出し難い傾向がある。

上記シロキサン化合物(1)は、市販の製品を用いてもよいが、一般的な製造方法に従って製造することもできる。すなわち、シロキサン化合物の分子量およびシロキサン化合物を構成するM単位、D単位、T単位およびQ単位の割合に応じて、適量のトリオルガノモノクロロシラン、ジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分的加水分解縮合物を有機溶媒中に溶解し、水を添加して反応させることによって縮重合を終了させ、その後溶媒などを蒸留などで分離して合成する。原料の配合量を変えることにより、任意の分子量および上記各単位を任意の割合とするシロキサン化合物を製造することができる。

例えば、トリオルガノモノクロロシランおよびジオルガノジクロロシランを加水分解した縮合物のみを、平衡化触媒や縮合触媒を用いて縮合反応させれば、次に示す式(117)のような分岐構造のない直鎖状の構造のシロキサン化合物を得ることができる。



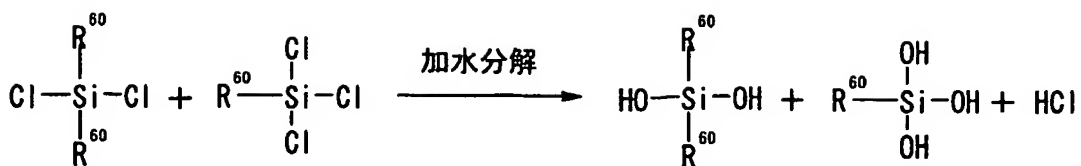
5



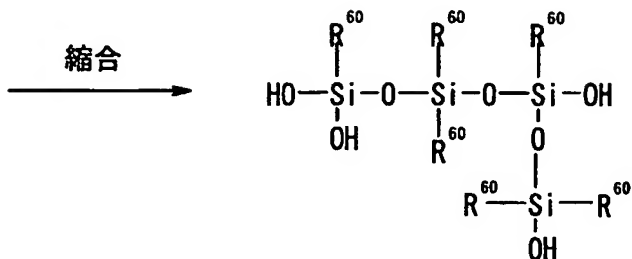
(ただし、式中 R^{60} は有機基を示し、 α は任意の整数を示す。)

10

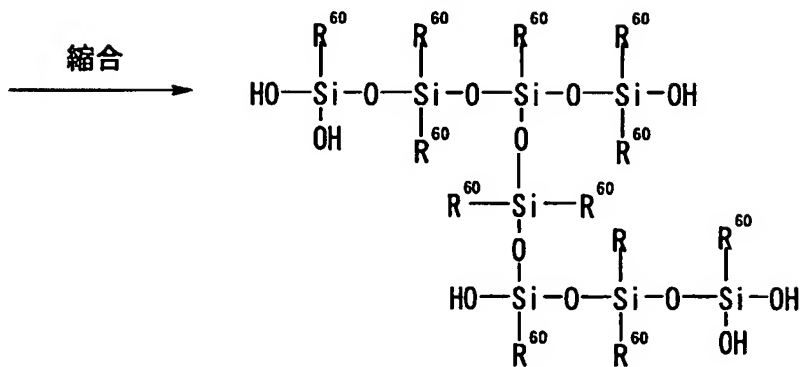
また、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシランの少なくとも一方を加水分解した縮合物を原料の一部に用い、さらにジオルガノジクロロシランの加水分解物と、平衡化触媒や縮合触媒とを用いれば、縮合反応により、次に示す式(118)のように、分岐構造を有する三次元構造(網目構造)のシロキサン化合物を得ることができる。



5



10



15

... (118)

(ただし、式中 R^{60} は有機基を示す。)

20

さらに、ビニル基、(メタ)アクリル基のうちから選ばれる1種類または2種類以上の官能基を末端基として含有するシロキサン化合物は、ビニル基、(メタ)アクリル基のうちから選ばれる1種類または2種類以上の官能基を有するトリオルガノモノクロロシラン、ジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシラン、またはそれらの部分的加水分解縮合物を原料の一部に用いることにより製造される。

シリコン化合物を製造する際に用いる平衡化触媒や縮合触媒としては、硫酸、塩酸などの無機酸、および有機スルホン酸、カルボン酸など

の有機酸などからなる群から選択される少なくとも1種類の酸性触媒、好ましくは硫酸、塩酸および有機スルホン酸、より好ましくは硫酸が用いられる。原料のオルガノシラン全体に対する酸性触媒の添加量は0.5～10重量%の範囲内であればよく、好ましくは1～7重量%の範囲内である。

触媒は、微細なゲル状物資が副生することを防ぐため、2回以上に分け添加することが好ましい。すなわち、シロキサンに対し、初めに少量の上記酸性触媒を添加し、室温で1～5時間攪拌し、主に縮合反応を行わせた後に、残りの酸性触媒を添加し、室温でさらに1～10時間攪拌する。この場合、初めに添加する酸性触媒の量は、原料のオルガノシラン全体に対し、通常、0.02～2重量%の範囲内であればよく、好ましくは0.05～1重量%の範囲内である。

酸性触媒をすべて添加して1～10時間攪拌した後、水を添加する。これはシロキサンの末端基にスルホニル基が結合しているため、これを水酸基に変換し、更に縮合させるためである。

水の添加量は、酸性触媒100重量部に対して20～60重量部の範囲内であればよく、好ましくは30～50重量部の範囲内である。水の添加量は、酸性触媒に対して少なすぎても、多すぎても上記反応が起こりにくくなるため、上記の範囲内であることが望ましい。

水を添加してさらに0.5～3時間、室温で攪拌することで、縮合反応を終了させる。そして、廃酸を分離した後、残った酸性触媒の中和脱水を行う。中和剤はこの目的に合うものであれば特に限定されないが、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウムなどが好ましい。また、このとき、硫酸ナトリウム

などの脱水剤を加えることも、その後の濾過精製には場合により有効である。

<シロキサン化合物(2)>

前記シロキサン化合物(2)の場合、D単位を含む組み合わせとして、
5、T/D系、T/D/Q系、D/Q系等の組み合わせが挙げられるが、
D単位は、いずれの組み合わせの場合でも10～95モル%の範囲内で
含有される必要があり、20～90モル%の範囲内がより好ましい。D
単位が10モル%未満であると、シリコーン樹脂に付与される可撓性が
乏しく、その結果十分な難燃性が得られない。また、95モル%を超え
10ると、可溶性ポリイミドとの分散性・溶解性が低下し、感光性樹脂組成
物の外観および光学的透明度や強度が悪くなる。

したがって、上記良好なD単位の含有率に応じて、T/D系の場合、
T単位の含有率は5～90モル%の範囲内であればよい。

また、T/D/Q系またはD/Q系の場合、T単位の含有率は0～8
159.99モル%の範囲内であればよく、好ましくは10～79.99モ
ル%の範囲内であればよい。ここでQ単位の含有率は0.01～50モ
ル%の範囲内である。空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性の再
現のためには酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有
利である。しかしながら、シロキサン化合物(2)中にQ単位が60モ
20ル%を超えて含有されていると、無機微粒子的性質が強くなりすぎるた
め、可溶性ポリイミド中への分散性が不良となる。それゆえ、Q単位の
含有率はこれ以下に抑える必要がある。

さらに、上記D単位およびQ単位の含有率から、難燃性、加工性、成
形品の性能などのバランスを考慮して、シロキサン化合物(2)の全重

量のうち、T単位は10～80重量%の範囲内とすることがより好ましい。

ここで、シロキサン化合物(2)における好ましいシロキサン単位を例示すると、T単位としては、 $C_6H_5-SiO_{3/2}$ 、 $CH_3-SiO_{3/2}$ であり、
5 D単位としては、 $(C_6H_5)_2-SiO_{2/2}$ 、 $CH_3-C_6H_5-SiO_{2/2}$ 、 $(CH_3)_2-SiO_{2/2}$ を挙げることができる。

これら好ましいシロキサン単位のうち、可撓性を付与するD単位としては、 $(CH_3)_2-SiO_{2/2}$ (ジメチルシロキサン単位)を挙げることができるが、このジメチルシロキサン単位は、シロキサン化合物に可撓性を
10 付与する効果は最も大きいものの、あまりこの部位が多すぎると難燃性が低下する傾向があり、難燃性の向上は難しい。それゆえ、ジメチルシロキサン単位をシロキサン化合物(2)中に多量に含有させることは望ましくない。したがって、シロキサン化合物(2)におけるジメチルシロキサン単位の含有率は、D単位の全体中90モル%以下に抑えること
15 が好ましい。

また、上記好ましいシロキサン単位のうち、 $CH_3-C_6H_5-SiO_{2/2}$ (メチルフェニルシロキサン単位)は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基含有率を高くすることができるため最も好ましい。

さらに、上記好ましいシロキサン単位のうち、 $(C_6H_5)_2-SiO_{2/2}$ (ジ
20 フェニルシロキサン単位)は、フェニル基の含有率が高く維持できる点で優れる。しかしながら、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造であるため、多量に配合すると、シロキサン化合物の分子中に立体障害の大きな構造が含まれることになるため、シロキサン骨格の空間的自由度が低下し、芳香環同士の重なりが困難になる。この芳香環同士の

重なりは、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するのに必要なものであるため、ジフェニルシロキサン単位が多く組まれると、難燃性を低下させる場合がある。

したがって、シロキサン化合物（２）を得る場合には、D単位として、
5 上記３つの単位をそれぞれ含む原料を、前述した範囲を満たすように配合して合成すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を含む原料を用いることが好ましい。

なお、シロキサン化合物（２）の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、300～50,000の範囲内であることが好ましく、400～3
10 0,000の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量が300未満であれば、感光性樹脂組成物のBステージ状態でしみ出してくることがあるため好ましくない。一方、50,000を超えると、現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。

本発明で使用可能な市販のシロキサン化合物としては、例えば、芳香
15 環を高比率で含有するものとして、以下のような化合物を例示することができる。

例えば、信越シリコーン社製の商品番号：KF50-100S、KF54、KF56、HIVAC F4、HIVAC F5、X-22-1824B、X-40-2134、X-40-2135、KR211、KR215、KR311、KR2621-1や、GE東芝シリコーン社製の商品番号：XC99-B5664、TSL9706、あるいは、東レ・ダウ・コーニング社製
20 の商品名：トレフィルE-601等が挙げられるが特に限定されるものではない。このうち、分岐構造を有する化合物としては、信越シリコーン社製の商品番号：KF56、KR211、KR215、KR311、KR2621-1、X-40-2134、X-40-2135等が挙げられる。これら市販のシロキサン化合物は、1

種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

5 なお、(D) 難燃剤として上述したシロキサン化合物を用いる場合、
このシロキサン化合物に加えて、無機水酸化物を併用すると、難燃性や
自己消火性を向上させることができることが知られている。そこで、本
発明でも、シロキサン化合物を (D) 難燃剤として用いる場合には、感
光性樹脂組成物または感光性フィルムに、シロキサン化合物とともに無
機水酸化物も配合してもよい。

10 ただし、無機水酸化物の配合は、フィルムの透明性や表面の平滑性、
電気絶縁性に悪影響を与えたりする。そこで、無機水酸化物の配合量は
シロキサン化合物の重量に対して、10重量%以下に抑えることが好ま
しい。なお、無機水酸化物の具体例としては特に限定されるものではな
く、公知の無機水酸化物を用いればよい。

< (D) 難燃剤の含有率 (配合量) >

15 上記 (D) 難燃剤は、ハロゲン化合物、リン化合物、シロキサン化合
物に限定されない場合、一般的には、(A) 可溶性イミド100重量部
に対して、10～300重量部用いることが好ましい。10重量部より
少ないと硬化後の感光性フィルムに難燃性を付与することが難しくなる
傾向があり、300重量部より多いと、硬化後の感光性フィルムの機械
特性が悪くなる傾向がある。

20 また、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、
(D) 難燃剤の合計量を基準とする場合、5～50重量%用いることが
好ましい。5重量%より少ないと硬化後の感光性フィルムに難燃性を付
与することが難しくなる傾向があり、50重量%より多いと硬化後の感
光性フィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

特に、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、および (D) 難燃剤の合計量を 100 重量%とした場合、(D) 難燃剤の種類に関わらず、一般的には、(A) 可溶性ポリイミドが 30～70 重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物が 5～50 重量%の範囲内、および (D) 難燃剤が 1～50 重量%の範囲内で含有されていることが好ましい。もちろん、(D) 難燃剤の種類によっては好ましい含有率は異なる。

<リン化合物の含有率（配合量）>

(D) 難燃剤としてリン化合物を用いる場合、それぞれ好ましい含有率（配合量）があるので、必要に応じて、この配合量を用いればよい。

まず、リン化合物（１）としてリン酸エステルを用いる場合、全重量の 3～50 重量%用いることが好ましい。3 重量%より少ないと硬化後の感光性フィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、50 重量%より多いと、硬化後の感光性フィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

リン化合物（２）を用いる場合、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、(D) 難燃剤の合計量を基準として 5～50 重量%用いることが好ましい。5 重量%より少ないと硬化後の感光性フィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、50 重量%より多いと硬化後の感光性フィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

また、リン化合物（２）に加えて、シリカ、タルク、シリコーンなどの無機充填剤を配合することにより、難燃性を向上したりすることができ。これらの無機充填剤の配合量は、リン化合物（２）に対して 0～50 重量%が好ましく、0～30 重量%が好ましい。無機充填剤の配合

量が多すぎると、作製される感光性カバーレイフィルムの透明性を損なったり、耐衝撃性が低下したりする。

リン化合物（２）のうち、ホスファゼン化合物をシロキサン化合物（１）と併用する場合、その配合量は、シロキサン化合物（１）に対して
5 0～200重量%の範囲内が好ましく、0～150重量%の範囲内が好ましい。配合量が多すぎると、（Ａ）可溶性ポリイミドと均一に分散しにくくなり、作製される感光性フィルムの透明性が損なわれたり、硬化後の感光性フィルムの機械特性や耐衝撃性が低下したりする。

特に、（Ｄ）難燃剤としてリン化合物（２）（リン－窒素化合物）が含
10 有されているときには、（Ａ）可溶性ポリイミド、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物、およびリン化合物（２）の合計量を100重量%とした場合に、（Ａ）可溶性ポリイミドが30～70重量%の範囲内、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物が1～50重量%の範囲内、およびリン－窒素化合物が10～50重量%の範囲内で含有されていることが好ましい。

15 <シロキサン化合物の含有率>

前記（１）および（２）の何れのシロキサン化合物であっても、これらシロキサン化合物を（Ｄ）難燃剤として用いる場合、本発明にかかる樹脂組成物中の含有率は次のように規定される。なお、（１）および（２）のシロキサン化合物は、組み合わせて用いてもよい。

20 まず、（Ａ）可溶性ポリイミド、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物および（Ｄ）難燃剤の合計量100重量%に対し、1～50重量%の範囲内で含有することが好ましく、5～40重量%の範囲内がより好ましい。1重量%未満であると、硬化後の感光性カバーレイフィルムに難燃効果が不十分なことがある。一方、50重量%を超えると、感光性樹脂組

成物が分離してしまったり、フィルム形成能が損なわれたり、フィルムの外観に劣ったりするという問題がある。

また、(B) (メタ) アクリル系化合物として、イミド (メタ) アクリレート化合物を用いる場合、シロキサン系難燃剤は、(A) 可溶性ポリイミドおよび (B) (メタ) アクリル系化合物の合計量 100 重量% 5 に対し、5～50 重量%の範囲内で含有することが好ましく、5～40 重量%の範囲内がより好ましく、10～40 重量%の範囲内がより好ましい。(D) 難燃剤が 5 重量%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向がある。一方、50 重量% 10 より多いと硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

特に、(D) 難燃剤として前記分岐構造を有するシロキサン化合物が含有されているときには、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、および分岐構造を有するシロキサン化合物の合計量を 100 15 重量%とした場合に、(A) 可溶性ポリイミドが 30～70 重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物が 1～50 重量%の範囲内、および分岐構造を有するシロキサン化合物が 10～50 重量%の範囲内で含有されていることが好ましい。

<その他の成分>

20 なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムには、上記 (A)～(D) 以外の成分を含んでいてもよい。他の成分の具体的な種類は特に限定されるものではない。例えば、用途に応じて、各種の有機添加剤、あるいは無機のフィラー類、さらには各種の強化材を添加してもよい。

特に、本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、適当な有機溶媒を含んだ溶液状であると好ましい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、後述する感光性フィルムを製造する際、特に塗布乾燥する際に便利である。

- 5 本発明にかかる感光性樹脂組成物に用いられる上記有機溶媒としては、（A）～（D）の各成分を良好に溶解または分散できるものであれば特に限定されるものではないが、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましい。

- 10 具体的には、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられる。れら有機溶媒は単独で用いてもよいし、適宜組み合わせて混合物として用いてもよい。
- 15

- 上記有機溶媒は、前記（A）可溶性ポリイミドの合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の（A）可溶性ポリイミドに新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の有機溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても構わない。
- 20

 また、2，2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、

2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や、前述のエ
ステル酸二無水物を酸二無水物の主成分として用い、m-位にアミノ基
を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン、シロキサンジ
アミンにを、ジアミンの一部に用いると、得られる (A) 可溶性ポリイ
ミドの溶解性は飛躍的に向上する。そのため、ジオキサソラン、ジオキサソ
5 ラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒や、クロロホルム、塩化メ
チレン等のハロゲン系溶媒等、沸点 120℃以下の低沸点溶媒に溶解す
ることができる。特に、感光性樹脂組成物を支持体に塗布乾燥する際、
120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、混合する (B) (メタ) アクリ
10 ル系化合物の熱重合を防ぐことができるため好ましい。

<感光性フィルム>

上記のようにして得られた感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィ
ルム状に形成し、本発明にかかる感光性フィルムとする。この際、金属
やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独の
15 フィルムとして取り扱っても良いし、後述するように、支持体フィルム
(ベースフィルム) 上に積層したままの状態を用いることもできる。

換言すれば、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、溶液 (ワニス) 状
態であってもよいが、フィルム状に形成され、感光性フィルムとなっ
ていてもよい。また、後述するように、本発明にかかる感光性フィルムは
20 積層体に含まれる感光層となってもよい。

感光性フィルムの用途としては、例えば、(1) FPC等のプリント配
線板において、銅製の回路を形成するためのエッチングレジストの役割
を果たした後に、最終的には剥離されるレジストフィルムとしての用途
、(2) プリント配線板の回路上に積層され、フォトマスクをのせて露

光・現像により所定の位置に穴あけを行う感光性フィルムの用途、（３）回路を電氣的に外界から絶縁する保護フィルムの用途、等が挙げられる。

特に、本発明にかかる感光性フィルムは、上記（１）の用途だけでなく、上記（２）感光性フィルムとして用いた後に、熱硬化することで（３）の絶縁保護フィルムとして用いることができる。なお、（１）の用途に用いられる感光性フィルムを感光性ドライフィルムレジストと称し、（２）・（３）の用途として用いられる感光性フィルムを感光性カバーレイフィルムと称する。したがって、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、感光性カバーレイフィルムまたは感光性ドライフィルムレジストとして用いることができる。

<感光性フィルムの作製>

次に感光性フィルムの作製方法について説明する。本発明の感光性フィルムを製造するに際しては、まず、（Ａ）可溶性ポリイミドおよび（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物、並びに（Ｃ）光反応開始剤および／または（Ｄ）難燃剤、並びに、必要ならばその他の添加剤を有機溶剤に均一に溶解する。

ここで用いる有機溶媒は、感光性樹脂組成物を溶解する溶媒であればよく、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系溶媒；等が用いられる。感光性樹脂組成物が溶液（ワニス）状態として得られる場合には、特に添加の必要はない（前記<その他の成分>の項参照）。

これらの溶媒は単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いて

もよい。後に、溶媒の除去を行うので、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、(C) 光反応開始剤、および (D) 難燃剤を溶解可能とし、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

- 5 ついで、溶液状となった感光性樹脂組成物を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱および熱風吹き付けの少なくとも一方により溶媒を除去して乾燥し、感光性フィルムとする。通常、感光性フィルムは、感光性組成物を半硬化状態 (B ステージ) で保ったものであり、熱プレスもしくは熱圧着加工時には流動性を持ち、F P C の回路の凸凹に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱硬化により硬化が完了するように設計される。
- 10

< 乾燥温度 >

- 感光性フィルムの作製において有機溶媒を除去・乾燥する時の乾燥温度は、(B) (メタ) アクリル系化合物等にアクリル基、エポキシ基、
- 15 その他二重結合・三重結合などの硬化性基が反応してしまわない程度の温度が好ましく、一般的には、180℃以下であればよく、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましい。

- 乾燥時間は、有機溶媒が除去されるのに十分な時間があればよいが、
- 20 なるべく短い時間の方が工程上有利である。感光性フィルムを乾燥する具体的な時間としては、特に限定されるものではないが、例えば、(1) 80～120℃または130℃の温度で短時間 (2～3分間程度) 乾燥する方法、(2) 45℃5分間、65℃5分間、85℃5分間のよう
- に低温から徐々に温度を上げながら乾燥していく方法を挙げることがで

きる。

(1)のように比較的高温で一気に乾燥させる方法は、感光性フィルムの厚みが小さい場合に適しており、短時間で乾燥できるため、長尺の感光性フィルムを作製する場合に生産性が向上できる等の利点がある。

5 ただし、感光性フィルムの厚みが $50\mu\text{m}$ 以上と大きい場合は、感光性樹脂組成物を溶解させている溶媒が蒸発除去されるのに時間がかかる。そのため、高温で乾燥させて表面が乾燥されていても、フィルム内部にはまだ溶媒が残留している可能性も生じる。このような完全に乾燥していない感光性フィルムをFPCに用いると、FPC等へのラミネート
10 時に樹脂が染み出したり、ラミネート・パターン露光・現像後に熱キュアする工程で、感光性フィルムが発泡してしまったりするという問題がある。そこで、感光性フィルムの厚みが比較的大きい場合は、乾燥時間はかかるが、(2)のように徐々に乾燥温度を上げていく方法が好ましい。

15 また、乾燥が不十分であると、Bステージ状態の感光性フィルムにタック性（ベタツキ）が見られ、その上に保護フィルムを積層しても保護フィルムを剥離するときに、感光性樹脂組成物の一部が保護フィルムの表面に粘着して転写されてしまったり、支持体フィルムを剥離するとき
20 に、感光性樹脂組成物の一部が支持体フィルムの表面に粘着して転写されてしまったりすることがある。

<感光性フィルムの厚み>

また、感光性フィルムの厚みは特に限定されるものではないが、例えば、カバーレイフィルムとして用いる場合には、 $5\sim 75\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\sim 60\mu\text{m}$ の範囲内がより好ましく、10

～40 μm の範囲内がさらに好ましい。一方、ドライフィルムレジストとして用いる場合には、10～50 μm の範囲内であることが好ましく、20～40 μm の範囲内がより好ましい。

感光性フィルムの用途が上記の何れであっても、感光性フィルムの厚みが小さすぎると、FPC等の銅製の回路とベースフィルムとの凹凸を埋め込むことができず、またFPCと感光性フィルムの積層した後に表面の平坦性を保つことができないために屈曲性が悪くなるといった問題が発生する傾向がある。また、厚みが大きすぎると、微細なパターンを現像しにくく解像度が低下したり、硬化後のサンプルの反りが発生しやすかったりするという傾向がある。

<積層体>

前述したように、本発明にかかる感光性フィルムは積層体に含まれる感光層となってもよい。本発明にかかる積層体としては、具体的には、例えば、(1)支持体フィルムに感光層が積層されてなる二層構造シートとなっている構成、(2)支持体フィルムに感光層が積層され、この感光層に、さらに保護フィルムが積層されてなる三層構造シートとなっている構成を挙げることができる。さらに、後述するように、上記感光層は、例えば、本発明にかかる感光性樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる樹脂組成物溶液を、前記支持体フィルム上に塗布して乾燥することにより形成される。

<支持体フィルム>

支持体フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイド(PPS)フィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能で

あるが、これらに限定されるものではない。中でも、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入ることから、支持体フィルムとしてはPETフィルムが多く用いられる。

5 支持体フィルムの感光性フィルムとの接合面（感光性樹脂組成物を塗布する面）については、密着性と剥離性を向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。

また、支持体フィルムの厚みは $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。厚みが小さすぎるとシワになりやすく操作性が悪い傾向があり、また厚みが大きすぎると、長尺シートの感光性ドライフィルムレジストを作製した場合に全体の重量が重くなりすぎるという問題がある。

さらに、感光性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布し乾燥して作製した感光性カバーレイフィルムの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、感光性カバーレイフィルムの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。

<保護フィルム>

「支持体フィルム／感光性フィルム」の積層体（二層構造）の感光性フィルム上にさらに保護フィルムを積層し、三層構造シート（積層体）としてもよい。保護フィルムを積層することで空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、感光性フィルムの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。保護フィルムは、感光性フィルム面に $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度、または室温でラミネートして積層することが好ましい。これにより、感光性フィルムと保護フィルムとが密着するため、感光性フィルムの表面を保護することができる。なお、ラミネート時に不必要に温度

をかけると、保護フィルムが熱膨張して伸びてしまい、積層後にシワになったりカールしてしまったりするという問題がある。

5 保護フィルムは使用時には剥離するため、保護フィルムと感光性フィルムとの接合面（感光性フィルムに貼り合わせる側の面）は、保管時には適度な密着性を有し、同時に剥離しやすさを兼ね備えていることが好ましい。

10 保護フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム、ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下、（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムの積層体」（以下、PE-PE+EVA積層フィルムと称する）、または「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」
15 （片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルムとなる。以下、PE-PE+EVA同時押し出しフィルムと称する）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。PEフィルムは安価であり表面の滑り性がよいという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性フィルムへ
20 の適度な密着性と剥離性を同時に有するという特徴がある。

PE-PE+EVA積層フィルムまたはPE-PE+EVA同時押し出しフィルムを保護フィルムとして用いる場合は、感光性フィルムとの接合面には（PE+EVA）共重合体フィルムの面が接するようにし、支持体フィルムとの接触する側にはPEフィルムの面が接するように設計す

ることが好ましい。

この保護フィルムを用いることにより、保護フィルム／感光性フィルム／支持体フィルムからなる三層構造シート（積層体）をロール状に巻き取った場合に三層構造シートの表面の滑り性が良くなるという利点がある。

また、保護フィルムに遮光性を持たせてもよい。その方法としては、感光性フィルムに含有される光開始反応剤および増感色素が吸収する範囲の波長の光をカットするような色にPEフィルムを着色する方法がとられる。着色した保護フィルムを用いることにより、三層構造の感光性カバーレイフィルムの支持体フィルムと保護フィルムを容易に見分けられるようになり、保護フィルムの剥離作業性がより向上する。

<保存>

本発明の感光性フィルムは、保護フィルムを積層する前の二層構造シート状態で保存するならば、感光性フィルム面が乾燥したり酸素に触れたりしないようにロール状に巻き取って保存してもよい。また、保護フィルムを積層して三層構造シート状態であれば、ロール状に巻き取って保存してもよいし、ある適当な大きさにカットしてシート状のものを積み重ねた状態で保存してもよい。

感光性フィルムは、空気に長時間触れると、ゴミが付着しやすいといった問題のほか、空気中の酸素や水分により感光性フィルムの貯蔵安定性が極端に低下するので二層構造シート状態で保存するよりは、保護フィルムを積層して三層構造シート状態で保存する方が好ましい。

<FPC作製>

このようにして得られた感光性ドライフィルムレジストの使用法の一

例について説明する。

通常、F P Cの工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされ、生産性がよい。しかしながら、貼り合わせる前の感光性カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する
5 穴や窓を開ける加工をし、カバーレイフィルムの穴等を、F P Cの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、しかも小さなワークサイズで、バッチにより貼り合わせるため作業性および位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

これに対して、本発明にかかる感光性フィルムまたは積層体は、接着
10 剤を介さずに直接にプリント基板に積層することが可能である上に、F P Cと感光性フィルムを貼り合わせてから、露光・現像することにより、F P C端子部と接合するための穴をあけることができる。その結果、F P C製造時の位置精度・作業性の問題を改善することができる。

具体的には、例えば、本発明にかかる積層体として、三層構造シート
15 からなる感光性フィルムを用いてF P Cを作製するに際しては、保護フィルムを除去後、回路を形成した銅貼積層板（回路付き銅貼積層板、回路付きC C L）および感光性フィルムを熱圧着（たとえば熱ラミネート、プレス）して積層する。

<フィルムとF P Cと貼り合わせ>

20 熱圧着するのに可能な下限温度のことを圧着可能温度と呼ぶ。圧着可能温度は、本発明にかかる感光性フィルムを、積層対象物に圧着する際に必要な温度であり、フィルムの素材によって、その温度範囲が異なる。この圧着可能温度の測定は、ポリイミドフィルム（鐘淵化学工業社製N P Iフィルム、厚み25 μ m）および銅箔（三井金属社製の電解銅箔

、厚み 38 μm) 光沢面へ B ステージ状態の感光性フィルムを熱ラミネートし、感光性カバーレイフィルムがポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へ圧着できる下限温度を測定する。

5 圧着できたかは、熱ラミネートした後、感光性カバーレイフィルムをポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面から剥離しようとしても剥離不可能であることにより確認する。圧着可能温度は、150℃以下の温度、20℃～150℃であることが好ましく、50℃～150℃であることがより好ましい。低いほうが好ましく、好ましくは130℃以下、更に好ましくは110℃以下である。

10 この温度範囲に圧着可能温度がない感光性フィルムは、使用上の問題が生じる恐れがある。具体的には、これより高い温度でなければ圧着できない感光性フィルムは、本来は光の照射により進むべき反応が熱により進んでしまったり、圧着温度と常温との温度差が大きくなりすぎたりして、冷却後、感光性ドライフィルムと被着体との熱膨張係数の差による
15 りそりやカールが発生するおそれがある。また、これより低い温度でなければ圧着出来ない感光性フィルムでは、感光性フィルムの冷却が必要となり、各工程の温度差によって表面が結露し、結露水が感光性ドライフィルムの特性を損ねるおそれがある。

20 ここで、銅箔には光沢のある面（光沢面）と光沢のない面（粗面）がある。粗面は表面積が大きいために光沢面と比較して熱圧着は容易であり、銅箔光沢面へ感光性カバーレイフィルムを熱圧着できる温度であれば、銅箔粗面へも感光性カバーレイフィルムを熱圧着できる。

積層時の温度が高すぎると感光性反応部位が架橋してフィルムが硬化してしまい感光性カバーレイフィルムとしての機能を失ってしまうため

、積層時の温度は低いほうが好ましい。具体的には、20℃から150℃であり、60℃から150℃であり、さらに好ましくは60℃から120℃であり、より好ましくは80℃から120℃である。温度が低すぎると、感光性フィルムの流動性が悪くなるため、フレキシブルプリント配線板上の微細な回路を被覆することが難しく、また密着性が悪くなる傾向がある。

このようにして「回路付きCCL／感光性フィルム／支持体フィルム」の順に積層された状態となる。支持体フィルムは積層が完了した時点で剥離してもよいし、露光が完了してから剥離してもよい。感光性カバーレイフィルムの保護という点からは、フォトマスクをのせて露光してから支持体フィルムを剥離するほうが好ましい。

また、この感光性フィルムは、フレキシブルプリント配線板の回路に接合した後、紫外線などの光を照射後、加熱キュアすると、フィルムが硬化して、回路を絶縁保護するカバーレイとなる。

15 <露光・現像>

上記露光・現像方法について説明すると、「回路付きCCL／感光性カバーレイフィルム／支持体フィルム」の積層体の支持体フィルムの上にフォトマスクをのせて露光し、支持体フィルムを剥離してから現像する。これにより、未露光部を溶解除去して、所望の位置に穴等を形成することができ、所望の形状に加工することが可能となる。この現像では、通常のポジ型フォトリソ現像装置を用いて行うことができる。

露光に用いる光源としては、感光性カバーレイフィルムに含まれる光反応開始剤が、通常、450nm以下の波長の光を吸収するため、照射する光は波長が300～430nmの光を有効に放射する光源を用いる

とよい。

＜現像液＞

また、現像液としては、塩基性を有する水溶液又は有機溶媒を用いることができる。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては水でもよいし有機溶媒でもよい。ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよく、二種類以上の溶媒を混合したものでもよい。環境への影響を考えると、有機溶媒は用いないほうが好ましく、アルカリ水溶液を現像液として用いるのが最も好ましい。

塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。

具体的には、例えば、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-

2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタ
ノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジ
エタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルア
ミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプ
5 ロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノー
ルアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノー
ルアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミ
ノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタ
ノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノー
10 ル、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブ
タノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エ
タノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール
、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-
1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,
15 3-プロパンジオール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テト
ラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒド
ロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタ
ノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノ
プロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプ
20 ロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、
ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプ
ロピルアミン、トリイソプロピルアミン等のアミン化合物；水酸化ナト
リウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸
カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム

、炭酸水素アンモニウム；アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩等が挙げられる。これら化合物は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、水またはアルコールに可溶であり、溶液がアルカリ性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもよい。

塩基性化合物の濃度は、通常0.1～50重量%の範囲内であればよいが、支持基板等への影響などから、0.1～30重量%の範囲内とすることが好ましく、0.1～10重量%の範囲内とすることがより好ましく、フィルムへの影響などを考慮すると0.1～5重量%の範囲内とすることがさらに好ましい。

現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。

つまり、本発明にかかる感光性フィルムは、露光後、アルカリ水溶液により現像可能となっていればよい。また、現像液として用いられるアルカリ水溶液は、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の水酸化物、およびテトラアンモニウムヒドロキシドのうちの少なくとも何れかを含有していることが好ましい。

このようにして現像した後の感光性カバーレイフィルムは、加熱キュアすると硬化して回路の絶縁保護フィルムとなり、フレキシブルプリント配線板が作製される。

<感光性フィルムの物性>

このようにして用いられる本発明にかかる感光体フィルム（フィルム

状に形成されている感光性樹脂組成物)は、次に示す物性(1)～(5)のうち、少なくとも何れかを満たす高品質なものとなっている。

(1) 硬化温度が200℃以下である、

(2) 硬化後の熱分解開始温度が300℃以上である、

5 (3) 20℃、65%RHの条件にて24時間調湿後の線間絶縁抵抗が $10^{13}\Omega$ 以上である、

(4) ライン/スペース=100 μ m/100 μ mのくし型パターンを形成した銅貼板に被覆した場合、85℃、85%RHの条件にて、直流100Vの電流を印加して、 $10^{10}\Omega$ 以上の抵抗値を500時間以上
10 保持する、

(5) 35℃、85%RHの条件にて48時間調湿した後の半田耐熱が300℃以上である

上記(1)～(5)の物性を満たすことで、本発明にかかる感光性フィルムをFPCやハードディスク装置のヘッド等、各種電子部品用途に
15 好適に用いることができる。

特に、(5)の半田耐熱性について説明すると、例えば、FPCにおいては、半田で接合する際に200℃以上の高温に数秒曝し接合する。そのため、硬化後の感光性フィルムの耐熱温度が高いほうが好ましい。本発明にかかる感光性フィルムは、硬化後のフィルム単独の熱分解温度
20 が300℃以上であり、好ましくは320℃以上であり、さらに好ましくは340℃以上である。

なお、FPCの導体層には主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝せば徐々に銅の結晶構造が変化し、銅製の回路の強度が低下する。そのため、硬化温度を200℃以下にすることが非常に好まし

い。

また、本発明にかかる感光性フィルムにおいては、積層対象物に対して、150℃以下の温度で圧着可能になっていることが好ましい。さらに、前記積層対象物が、ポリイミドフィルムまたは光沢面を有する銅箔
5 である場合、Bステージ状態での圧着可能温度が20～150℃の範囲内であることが好ましい。

また、本発明にかかる感光性フィルムでは、前述したように、露光・現像により所望のパターンを描くことになる。ここで、現像プロセスでは、現像液をシャワーリングして未露光部を溶解するようになっている
10 。そのため、感光性フィルムの粘着性が低ければ、現像プロセス中に剥離してしまうおそれがある。そこで、本発明にかかる感光性フィルム（感光性樹脂組成物）の粘着強度は、5 Pa・m以上であることが好ましく、10 Pa・m以上であることがさらに好ましい。

〔実施例〕

15 以下、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例では、特に断りのない限り、製造社名を記載した後の製品の名称は商品名または商品番号を指す。

〔物性の評価〕

20 次に示す実施例1～4および比較例1における感光性フィルムおよび積層体の物性は次に示すように評価した。

熱分解開始温度はセイコー電子工業社製 TG/DTA220により、空气中昇温速度10℃/分で室温から500℃までの温度範囲を測定し、重量減少が5%となった温度を熱分解開始温度とした。

弾性率の測定は、J I S C 2 3 1 8 に準じた。

ピール接着強度は、J I S C 6 4 8 1 の引き剥がし強度（90度）に準じて行った。ただし、幅は、3 mm 幅で測定し、1 cm に換算した。

5 重量平均分子量は、Waters社製GPCを用いて以下条件で測定した。

（カラム：Shodex社製 KD-806M 2本、温度60℃、検出器：RI、流量：1 ml/分、展開液：DMF（臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M）、試料濃度：0.2重量%、注入量：20 μl、基準物質：ポリエチレンオキサイド）

10 [実施例1]

攪拌機を設置した2,000mlのセパラブルフラスコに、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS-M) 4.30 g (0.01モル)、シロキサンジアミン(シリコンジアミン)として信越化学工業社製KF-8010（前記式(108)において、 $R^{22} = -CH_2CH_2CH_2-$ 、 $a = 10$ 、 $R^{23} = CH_3$) 24.9 g (0.03モル)、
15 N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 200 gを仕込み、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA) 29.4 g (0.10モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。

20 次いで、ビス(4-アミノ-3-カルボキシーフェニル)メタン 17.2 g (0.06モル)をDMF 75 gに溶かし上記溶液に加えて、4時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(Mw)は60,000であった。

このポリアミド酸溶液を、フッ素樹脂コートしたバットにとり、真空

オープンで、5 mmHg の圧力で減圧しながら、150℃で10分、160℃で10分、170℃で10分、180℃で10分、190℃で10分、210℃で30分の順で加熱した。

真空オープンより取り出し、71.5 g のカルボン酸を有する (A)

- 5 可溶性ポリイミドとしてのシリコンポリイミドを得た。このシリコンポリイミドのMwは62,000であった。(COOH当量: 602)

- 上記シリコンポリイミド25 g、ジオキソラン150 gに光反応開始剤として、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5 g (1.2ミリモル)、新中村化学工業社製ABE-30 (ビスフェノールA EO変性 (n≒30) ジアクリレート)
- 10

25 g、油化シェル社製エポキシ828 1.5 g、重合禁止剤としてメトキシフェノール10 mgを添加した溶液を25 μm厚みPETフィルム上に塗布し、45℃で5分乾燥し、さらに、65℃で5分乾燥した。

- 15 これによって、感光性フィルム (厚み38 μm) / PETフィルム (厚み25 μm) の二層構造シート (積層体) を得た。

- 銅箔 (三井金属社製、3EC-VLP 1オンス) に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、PETフィルムの順となるように重ねて、100℃、100 N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、露光機 (日本平版機械社製 卓上プリンター26-1KS) で露光し (露光条件: 400 nmの光が300 mJ/cm²) た。
- 20

その後、PETフィルムを剥がしてから、180℃2時間の条件で硬化して、フレキシブル銅貼積層板を製造した。なお、このフレキシブル銅貼積層板は、銅箔/感光性フィルムの二層構造のものを意味し、銅の

回路はまだ形成されていない。

このフレキシブル銅貼積層板のピール接着強度は、J I S C 6 4 8 1 の引き剥がし強度（1 8 0 度）に準じて測定し、1 1 . 8 N / c m （1 . 2 k g 重 / c m）であった。また、2 6 0 ℃の半田浴に1 分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

また、フレキシブル銅貼積層板の銅箔をエッチング除去して、硬化後の感光性フィルム（カバーレイフィルム）のみを得た。当該カバーレイフィルムの弾性率は1,000N / m m²、伸びは2 5 %で、熱分解開始温度は3 7 0 ℃であった。

10 上記フレキシブル銅貼積層板の銅箔に感光性フィルム（旭化成社製サンフォート）をラミネートし、図 1 に示すようなライン / スペース = 1 0 0 / 1 0 0 μ m のラインが 1 0 本櫛型に合わさったパターン（櫛型パターン）のフォトマスクを通して露光・現像して銅箔をエッチングした。その後、感光性フィルム（上記サンフォート）を剥離することで、図
15 1 に示すような銅箔の櫛型パターンの回路（サイズは図中参照）を作製した。

さらに、上記銅箔のパターン回路を被覆するように、上記二層構造シートを、感光性フィルム、P E T フィルムの順となるように重ねて、1 0 0 ℃、1 0 0 N / c m の条件でラミネートした。ラミネート後、露光
20 機（日本平版機械社製 卓上プリンター 2 6 - 1 K S）で露光し（露光条件：4 0 0 n m の光で 3 0 0 m J / c m²）、P E T フィルムを剥離してから、1 8 0 ℃で 2 時間の条件で硬化した。これにより、感光性フィルム / 銅箔 / 感光性フィルムの積層構造となる F P C を得た。

この F P C を、次に示す条件で調湿した後、D C 5 0 0 V を印加して

、1分後の抵抗値（絶縁抵抗）を測定した。

①常態 20℃ / 65% RH / 24 hrs 調湿後 = $9 \times 10^{15} \Omega$

②加湿 35℃ / 85% RH / 24 hrs 調湿後 = $3 \times 10^{15} \Omega$

また、銅箔に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、PETフ
5 イルムの順となるように重ねて、100℃、100N/cmの条件でラミ
ネートした。ラミネート後、ライン/スペース = 100 / 100 μm の
パターンが描かれたフォトマスクをかぶせ、露光機（日本平版機械社製
卓上プリンター 26-1KS）で露光した（露光条件：400nmの光
が 300 mJ / cm^2 ）。その後、PETフィルムを剥離してから、1%
10 のKOHの水溶液（液温 40℃）で現像した後、180℃で2時間の条
件で硬化した。得られた感光性フィルムに形成されたパターンを顕微鏡
にて観察したところ、ライン/スペース = 100 / 100 μm のパター
ンを描くことができていた。

〔実施例 2〕

15 攪拌機を設置した2,000mlのセパラブルフラスコに、芳香族系ジア
ミンとして、三井化学社製1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベン
ゼン（APB）5.84g（0.02モル）、シロキサンジアミンとして
信越化学製KF-8010 16.6g（0.02モル）、DMF 200
gを仕込み、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸
20 二無水物（ODPA）15.5g（0.05モル）を一気に激しく攪拌
しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。

次に、4,6-ジアミノレゾルシノール 8.4g（0.05モル）を
上記溶液に加えて、30分間攪拌し、次に、2,2-ビス（4-ヒドロ
キシフェニル）プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカル

ボン酸二無水物 (ESDA) 28.8 g (0.05 モル) を上記溶液に加え2時間攪拌して、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のM_wは70,000であった。

このポリアミド酸溶液を、フッ素樹脂コートしたバットにとり、真空
5 オープンで、5 mmHg の圧力で減圧しながら、150℃で10分、160℃で10分、170℃で10分、180℃で10分、190℃で10分、210℃で30分の順で加熱した。

真空オープンより取り出し、70 g の水産基を有する可溶性ポリイミドを得た。このシリコンポリイミドのM_wは69,000であった。(OH当
10 量665)

シリコンポリイミド25 g、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-
フェニルフォスフィンオキシド0.5 g (1.2 ミリモル)、東亜
合成社製アロニックスM-208 (ビスフェノールF EO変性 (n≒
2) ジアクリレート) 5 g、新中村化学工業社製ABE-30 (ビスフ
15 エノールA EO変性 (n≒30) ジアクリレート) 20 g、油化シ
エル社製エポキシ828 1.5 g、重合禁止剤としてメトキシフェノ
ール10 mg を添加した溶液を25 μm厚みPETフィルム上に塗布し
、45℃で5分乾燥し、PETフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、
65℃で5分乾燥した。

20 これによって、感光性フィルム (厚み38 μm) / PETフィルム (厚み25 μm) の二層構造シート (積層体) を得た。

その後、PETフィルムを剥がしてから、180℃で2時間の条件で硬化して、フレキシブル銅貼積層板を製造した。なお、このフレキシブル銅貼積層板は、銅箔/感光性フィルムの二層構造のものを意味し、銅

の回路はまだ形成されていない。

このフレキシブル銅貼積層板の接着強度は、 10.8 N/cm (1.1 kg重/cm) であり、かつ 260°C の半田浴に 1 分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

- 5 また、フレキシブル銅貼積層板の銅箔をエッチング除去して、硬化後の感光性フィルム（カバーレイフィルム）のみを得た。当該カバーレイフィルムの弾性率は $1,500 \text{ N/mm}^2$ 、伸びは 15% で、熱分解開始温度は 375°C であった。

- 10 また、前記実施例 1 と同様にして FPC を作製し、次に示す条件で 24 時間調湿した後、絶縁抵抗を測定した。

① 常態 $20^\circ\text{C} / 65\% \text{ RH} / 24 \text{ hrs}$ 調湿後 $= 8 \times 10^{15} \Omega$

② 加湿 $35^\circ\text{C} / 85\% \text{ RH} / 24 \text{ hrs}$ 調湿後 $= 3 \times 10^{15} \Omega$

- 15 また、銅箔に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、PET フィルムの順となるように重ねて、 100°C 、 100 N/cm の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン/スペース $= 100 / 100 \mu\text{m}$ のパターンが描かれたフォトマスクをかぶせ、露光機（日本平版機械社製
20 卓上プリンター 26-1KS）で露光した（露光条件： 400 nm の光で 300 mJ/cm^2 ）。その後、PET フィルムを剥離してから、 1% の KOH の水溶液（液温 40°C ）で現像した後、 180°C で 2 時間の条件で硬化した。得られた感光性フィルムに形成されたパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン/スペース $= 100 / 100 \mu\text{m}$ のパターンを描くことができていた。

〔実施例 3〕

攪拌機を設置した $2,000 \text{ ml}$ のセパラブルフラスコに、BAPS-M

8. 61 g (0.02モル)、DMF 260 gを仕込み、ESDA 57. 65 g (0.1モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。シロキサンジアミンとして、信越化学製KF-8010 24.9 g (0.03モル)を加えて、30分間攪拌し、次いで2, 5-ジアミノテレフタル酸9.81 g (0.05モル) ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のM_wは53,000であった。このとき、氷水で冷却して反応を行った。

このポリアミド酸溶液を、フッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、5 mmHgの圧力で減圧しながら、150℃で10分、160℃で10分、170℃で10分、180℃で10分、190℃で10分、210℃で30分の順で加熱した。

真空オーブンより取り出し、105 gのカルボキシル基を有する熱可塑性ポリイミド（シリコンポリイミド）を得た。このポリイミドのM_wは50,000であった。(COOH当量973)

上記のシリコンポリイミド25 gに、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン0.3 g、日本油脂社製BTB（25%トルエン溶液）1.0 g、新中村化学工業社製ABE-30（ビスフェノールA EO変性（n≒30）ジアクリレート）20 g、新中村化学工業社製ABE-10（ビスフェノールA EO変性（n≒10）ジアクリレート）5 g、重合禁止剤としてメトキシフェノール10 mgを添加し、溶液（ワニス）状の感光性樹脂組成物を調製した。

この感光性樹脂組成物を25 μm厚みのPETフィルム上に塗布し、45℃で5分乾燥し、PETフィルムを剥離し、ピン枠にて固定し、65℃で5分乾燥した。これによって、感光性フィルム（厚み60 μm）

／PETフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ ）の二層構造シート（積層体）を得た。

その後、PETフィルムを剥がしてから、 180°C で2時間の条件で硬化して、フレキシブル銅貼積層板を製造した。なお、このフレキシブル銅貼積層板は、銅箔／感光性フィルムの二層構造のものを意味し、銅の回路はまだ形成されていない。

このフレキシブル銅貼積層板の接着強度は、 $10\text{N}/\text{cm}$ （ $1.02\text{kg重}/\text{cm}$ ）であり、かつ 260°C の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

10 また、フレキシブル銅貼積層板の銅箔をエッチング除去して、硬化後の感光性フィルム（カバーレイフィルム）のみを得た。当該カバーレイフィルムの弾性率は $1,250\text{N}/\text{mm}^2$ 、伸びは 25% で、熱分解開始温度は 380°C であった。

15 また、前記実施例1と同様にしてFPCを作製し、次に示す条件で24時間調湿した後、絶縁抵抗を測定した。

①常態 $20^{\circ}\text{C}/65\%\text{RH}/24\text{hrs}$ 調湿後 $=7\times 10^{15}\Omega$

②加湿 $35^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/24\text{hrs}$ 調湿後 $=1\times 10^{15}\Omega$

20 また、銅箔に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、PETフィルムの順となるように重ねて、 100°C 、 $100\text{N}/\text{cm}$ の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン／スペース $=100/100\mu\text{m}$ のパターンが描かれたフォトマスクをかぶせ、露光機（日本平版機械社製

卓上プリンター26-1KS）で露光した（露光条件： 400nm の光で $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）。その後、PETフィルムを剥離してから、 1% のKOHの水溶液（液温 40°C ）で現像した後、 180°C 2時間の条

件で硬化した。得られた感光性フィルムに形成されたパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン／スペース＝100／100 μm のパターンを描くことができていた。

〔実施例4〕

- 5 シリコンポリイミドの原料構成比を次に示すようにした以外は前記実施例1と同様に行った。

すなわち、BAPS-M 17.20 g (0.04モル)、シロキサンジ
アミン：信越化学製KF-8010 24.9 g (0.03モル)、ES
DA 57.65 g (0.10モル)、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ
10 -フェニル)メタン8.6 g (0.03モル)とした。

得られたポリアミド酸のMwは59,000であった。前記実施例1と同様にイミド化し、(A)可溶性ポリイミド104 gを得た。(COOH当量1746)

- 前記実施例1と同様にして、感光性フィルム(厚み38 μm) / PET
15 フィルム(厚み25 μm)の二層構造シート(積層体)を作製した。
そして、同じく実施例1と同様にして、フレキシブル銅貼積層板を作製した。

- このフレキシブル銅貼積層板のピール接着強度は、11.8 N/cm
(1.2 kg重/cm)であり、かつ260℃の半田浴に1分漬けても
20 膨れ等の欠陥は観察されなかった。

また、フレキシブル銅貼積層板の銅箔をエッチング除去して、硬化後の感光性フィルム(カバーレイフィルム)のみを得た。当該カバーレイフィルムの弾性率は1,000 N/mm²、伸びは25%で、熱分解開始温度は370℃であった。

さらに、実施例 1 と同様に F P C を作製し、次に示す条件で 2 4 時間調湿後の絶縁抵抗を測定した。

①常態 2 0 ℃ / 6 5 % R H / 2 4 hrs 調湿後 = $6 \times 10^{15} \Omega$

②加湿 3 5 ℃ / 8 5 % R H / 2 4 hrs 調湿後 = $2 \times 10^{15} \Omega$

5 また、銅箔に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、P E T フィルムの順となるように重ねて、1 0 0 ℃、1 0 0 N / c m の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン / スペース = 1 0 0 / 1 0 0 μ m のパターンが描かれたフォトマスクをかぶせ、露光機（日本平版機械社製
10 卓上プリンター 2 6 - 1 K S）で露光した（露光条件：4 0 0 n m の光で 3 0 0 m J / c m²）。その後、P E T フィルムを剥離してから、1 % の K O H の水溶液（液温 4 0 ℃）で現像した後、1 8 0 ℃で 2 時間の条件で硬化した。得られた感光性フィルムに形成されたパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン / スペース = 1 0 0 / 1 0 0 μ m のパターンを描くことができていた。

15 [比較例 1]

シリコンポリイミドの原料構成比を次に示すようにした以外は前記実施例 1 と同様に行った。

すなわち、B A P S - M 1 7 . 2 0 g (0 . 0 4 モル)、シロキサンジ
アミン：信越化学社製 K F - 8 0 1 0 2 4 . 9 g (0 . 0 3 モル)、E
20 S D A 5 7 . 6 5 g (0 . 1 0 モル) とした。

得られたポリアミド酸の M w は 90,000 であった。実施例 1 と同様にイミド化し、(A) 可溶性イミド 9 5 g を得た。(C O O H 当量：無限大)

実施例 1 と同様にして感光性ポリイミド / P E T フィルムの二層構造シートを作成し、また実施例 1 と同様にフレキシブル銅貼積層板を作成

した。

このフレキシブル銅貼積層板のピール接着強度は、 3.9 N/cm (0.4 kg重/cm) であり、かつ 260°C の半田浴に 1 分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

- 5 また、フレキシブル銅貼積層板の銅箔をエッチング除去して、硬化後の感光性フィルム（カバーレイフィルム）のみを得た。当該カバーレイフィルムの弾性率は $1,000 \text{ N/mm}^2$ 、伸びは 25% で、熱分解開始温度は 350°C であった。

- 10 さらに、実施例 1 と同様に FPC を作製し、次に示す条件で 24 時間調湿後の絶縁抵抗を測定した。

① 常態 $20^\circ\text{C} / 65\% \text{ RH} / 24 \text{ hrs}$ 調湿後 $= 6 \times 10^{15} \Omega$

② 加湿 $35^\circ\text{C} / 85\% \text{ RH} / 24 \text{ hrs}$ 調湿後 $= 3 \times 10^{15} \Omega$

- 15 また、銅箔に、上記二層構造シートを、感光性フィルム、PET フィルムの順となるように重ねて、 100°C 、 100 N/cm の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン/スペース $= 100 / 100 \mu\text{m}$ のパターンが描かれたフォトマスクをかぶせ、露光機（日本平版機械社製
20 卓上プリンター 26-1KS）で露光した（露光条件： 400 nm の光で 300 mJ/cm^2 ）。その後、PET フィルムを剥離してから、 100°C 3 分間ポストバークし、 1% の KOH の水溶液（液温 40°C ）で現像したが、まったくパターンを描くことが出来なかった。

〔感光性フィルムの作製〕

特に断りの無い限り、実施例 5 ～ 28、並びに比較例 2 ～ 14 における感光性フィルムの作製は次に示すようにして行った。

（A）可溶性ポリイミドをテトラヒドロフラン（THF）およびジオ

キシランの混合溶媒に固形分重量% (S c) が 30% になるように溶解させたワニスに、(B) (メタ) アクリル系化合物、(C) 難燃剤、(D) 光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調製した。この感光性樹脂組成物のワニスを支持体フィルムである PET フィルム (厚み 25 μ m) 上に、乾燥後の厚みが 25 μ m になるように塗布し、65 $^{\circ}$ C で 5 分乾燥して有機溶媒を除去した。これによって B ステージ状態の感光性フィルム (感光層) を有する二層構造シートを得た。

続いて、保護フィルムとして PE-PE+EVA 同時押出フィルムである積水化学社製プロテクト (#6221F) フィルム (厚み 50 μ m) を用い、当該プロテクトフィルムの (PE+EVA) 共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するように、ラミネートして三層構造シートを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40 $^{\circ}$ C、ニップ圧は 1,500 Pa \cdot m とした。

〔感光性フィルムの物性の評価〕

特に断りの無い限り、実施例 5 ~ 28、並びに比較例 2 ~ 14 における感光性フィルムの物性の評価は次に示すようにして行った。

< 半田耐熱性 >

まず、電解銅箔 (35 μ m) を 5 cm 角にカットし 10% 硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチング (銅箔表面の防錆剤を除去する工程である) し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥した。次に、4 cm 角にカットした三層構造シートの保護フィルムを剥離し、感光性フィルム面を前記電解銅箔 (ソフトエッチング後) の光沢面に重ねて、100 $^{\circ}$ C、20,000 Pa \cdot m でラミネートした。この積層体の感光性フィルム面に波長 400 nm の光を 300 mJ / cm² 露光した後、18

0℃で2時間加熱して硬化させた。

このサンプルを①常態（20℃／相対湿度40％の環境で24時間）、②吸湿（40℃／相対湿度85％の環境で48時間）調湿した後に、270℃以上の溶融半田に1分間ディップし、銅箔と硬化後のフィルムとの界面に膨れが発生したり剥離したりしないか観察した。溶融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ディップして何℃まで異常が発生しないか調べた。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とした。

<耐薬品性>

10 銅製のライン幅／スペース幅＝250μm／250μmのパターン回路を形成した銅貼積層板（CCL）を5cm角にカットし、三層構造シート（4cm角にカット）の保護フィルムを剥離して感光性フィルム面をCCLの回路が形成されている面に、100℃、20,000Pa・mでラミネートした。この積層体の感光性フィルム面に波長400nmの光を
15 300mJ／cm²露光した後、180℃で2時間加熱して硬化させた。

このサンプルを、以下の薬品に25℃で15分間浸漬して、硬化後のフィルムに異常がないか観察した。①イソプロパノール（IPA）、②メチルエチルケトン（MEK）③2モル／リットル（2規定）の塩酸、④1モル／リットル（2規定）の硫酸、⑤2モル／リットル（2規定）の水酸化ナトリウム水溶液、⑥代替フロン（ニューフロンHFC134a）（商品名エアロダスターZC-31（フタバツール社製））それぞれについてテストした。感光性フィルムが銅貼積層板（CCL）から剥離したり、変色したり、感光性フィルムが溶解して膜厚が薄くなるサンプルは不合格とした。

<現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を電解銅箔 $35\ \mu\text{m}$ の光沢面に、 100°C 、 $20,000\ \text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネートした。

この積層体の支持体フィルムの上にフォトマスクをのせ、波長 $400\ \text{nm}$

5 m の光を $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光した。このサンプルの支持体フィルム

を剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト社製エッチングマシーン ES-655D）を用いて、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温 40°C ）、スプレー圧 $0.85\ \text{MPa}$ 、現像液への露出時間2分間の条件で現像した。

露光する前に感光性フィルムの上にのせるフォトマスクは、1

10 $00\times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものとした。現像後に蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して1

$00\times 100\ \mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

<難燃性試験>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を $25\ \mu$

15 m 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業社製アピカルAH）に 100°C

、 $75,000\ \text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。次に、波長 $400\ \text{nm}$ の光を

$600\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、 180°C

のオーブンで2時間加熱して硬化した。

得られた「ポリイミドフィルム／カバーレイフィルム（硬化後の感光

20 性フィルム）」積層体サンプルを寸法 $1.27\ \text{cm}$ 幅 \times $12.7\ \text{cm}$ 長さ

にカットしたものを20本用意した。

そのうち10本は①「 23°C ／50%相対湿度／48時間」で処理し

、残りの10本は②「 70°C で168時間」で処理した後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却した。

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火した。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件(①、②)につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内に炎や燃焼が停止し、かつ各サンプルが最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火するものを合格とした。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格とした。

10 <耐屈曲性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を25 μ m厚のポリイミドフィルム(鐘淵化学工業社製アピカルAH)に100℃、75,000 Pa \cdot mでラミネート加工した。次に、波長400 nmの光を300 mJ/cm²だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで2時間加熱して硬化した。

得られた「ポリイミドフィルム/カバーレイフィルム(硬化後の感光性フィルム)」積層体サンプルを2 cm \times 10 cmのサイズにカットした。

これらサンプルに対して、①感光性フィルム面を外側に向けて180°に折り曲げる、②カバーレイフィルム面を内側にして180°に折り曲げる、の試験を行った。何れの場合でも硬化後のフィルムにクラック等の異常が生じないものを合格とした。1つでもクラックが生じるものは不合格とした。

[実施例5]

< (A) 可溶性ポリイミドの合成 >

攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート) - 3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物 (ESDA) 17.3 g (0.030
5 モル)、N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製の [ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル] メタン (MBAA) 5.15 g (0.018 モル) を DMF 9 g に溶解した溶液を加え、激しく攪拌した。

溶液が均一化された後、さらにシロキサンジアミンとして KF-80
10 10 (信越シリコーン社製) 7.47 g (0.009 モル) を加え激しく攪拌した。溶液が均一化された後、最後に、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (BAPS-M) 1.29 g (0.003 モル) を加えて 1 時間激しく攪拌した。

このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバット
15 10 にとり、真空オーブンで、200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥し、26.40 g のポリイミドを合成した。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン 100 g (20℃) 50 g 溶解した。50 g 以上溶解したので、本発明における可溶性ポリイミドに該当する。

20 < 感光性フィルムの作製 >

この可溶性ポリイミド 15 g をジオキソラン 50 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。

上記可溶性ポリイミドのワニス 80 g に、次に示す各成分を次に示す配合量で混合し感光性樹脂組成物ワニスを調整した。

○上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・60重量部

○ビスフェノールA E O変性（ $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30）・・・・・・・・・・10重量部

（なお、 m 、 n はエチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位のこと

5 ある。以下の実施例・比較例においても同様。）

○トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬社製BR-31）

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30重量部

○ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819

10 ）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1重量部

感光性樹脂組成物ワニス、を、支持体フィルムであるPETフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ ）上に、乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ になるように塗布し、5分間 65°C にて有機溶媒を除去して、感光性フィルムとPETフィルム（支持体フィルム）からなる二層構造シートを作製した。

15 <積層体の作製>

続いて、上記二層構造シートの感光性フィルム面上に、保護フィルムとして、PE-PE+EVA同時押出フィルム（積水化学社製プロテクト（#6221F）フィルム（厚み $50\mu\text{m}$ ））を、（PE+EVA）共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するように、ラミネートして

20 支持体フィルム／感光性カバーレイフィルム／保護フィルムの三層構造シート（積層体）を作製した。ラミネート条件はロール温度 4.0°C 、ニップ圧 $1,500\text{Pa}\cdot\text{m}$ とした。

<積層体についての評価結果>

この積層体の半田耐熱性試験については、常態条件では 360°C 、吸

湿条件では350℃まで合格であった。

耐薬品性試験については、①～⑥のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。

現像性試験については、100μm×100μm角の穴は現像できて
5 おり合格であった。

〔実施例6〕

＜変性ポリイミドの合成＞

実施例5で合成したポリイミド20.5g(0.020モル))をジオ
キシラン80gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.03g添加し
10 、60℃のオイルバスで緩やかに加熱しながら溶解させた。この溶液に
メタクリル酸グリシジル3.75g(0.0264モル)をジオキシラ
ン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01g
を添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイ
ミドを合成した。

15 ＜感光性フィルムの作製＞

次に示す成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調整し
、前述した方法で三層構造シート(積層体)を作製した。

○上記変性ポリイミド(固形分重量で換算)・・・・・・・・50重量部

○ビスフェノールA E O変性(m+n≒30)ジアクリレート(新
20 中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30)・・・・・・・・5重量部

○ビスフェノールF E O変性(m+n≒4)ジアクリレート(東亜
合成社製アロニックスM-208)・・・・・・・・15重量部

○トリブロモフェニルアクリレート(第一工業製薬社製BR-31)
・・・・・・・・30重量部

○ 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン . . . 1 重量部

○ 3, 3', 4, 4', -テトラ (t -ブチルパーオキシカルボニル)

ベンゾフェノン 1 重量部

< 積層体についての評価結果 >

- 5 この積層体について半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 3
60℃、吸湿条件では 350℃まで合格であった。

また、耐薬品性試験においても、①～⑥のすべての薬品に対して耐性
があり合格であった。現像性試験では、100μm×100μm角の穴
は現像できており、合格であった。

10 [実施例 7]

ポリイミドの原料として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルエーテルテ
トラカルボン酸無水物 (ODPA)、ジアミンとして前記 BAPS-M、
MBAA、KF-8010 を用いた。溶媒として、N, N' -ジメチル
ホルムアミド (DMF) およびジオキソランを用いた。

15 < ポリイミドの合成 >

- 20 攪拌機を設置した 500ml のセパラブルフラスコに ODPA 9.3
1g (0.03 モル)、DMF 30g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解さ
せた。次に、ジアミンとして MBAA 4.29g (0.015 モル)
を DMF 10g に溶解して加え激しく攪拌した。溶液が均一になったら
、さらに、シロキサンジアミンとして KF-8010 (信越シリコーン
社製) 7.47g (0.009 モル) を加えて激しく攪拌した。溶液が
均一になったら、最後に BAPS-M 2.58g (0.006 モル) を
加えて 1 時間激しく攪拌した。

このようにして得たポリイミド溶液をフッ素樹脂コートしたパットに

とり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、21.28gのポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100gに20℃において50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドであった。

5 <感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。

上記可溶性ポリイミドのワニス73gに、次に示す成分を次に示す配合量で混合し感光性樹脂組成物ワニスを調整した。

10 ○上記可溶性ポリイミド(固形分重量で換算).....55重量部

○ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート(新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30).....10重量部

○ビスフェノールF EO変性(m+n≒4)ジアクリレート(東亜合成社製アロニックスM-208).....20重量部

15 ○シロキサン化合物(東芝シリコン社製XC99-B5664).....15重量部

○4,4'-ビス(ジェチルアミノ)ベンゾフェノン.....1重量部

○3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン.....1重量部

20 <感光性フィルムについての評価結果>

上記感光性樹脂組成物により前記と同様にして感光性フィルム(積層体)を作製した。この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では330℃まで合格であった。

また、耐薬品性試験においても、①～⑥のすべての薬品に対して耐性

があり合格であった。現像性試験では、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できており、合格であった。

〔実施例 8〕

ポリイミドの原料として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテ
5 トラカルボン酸無水物 (DSDA)、ジアミンとして前記BAPS-M、
MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N, N'-ジメチル
ホルムアミド (DMF) およびジオキソランを用いた。

＜ポリイミドの合成＞

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、DSPA10
10 . 75 g (0.030モル)、DMF 30 gを仕込み、攪拌機で攪拌して
溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA 4.29 g (
0.015モル)をDMF 10 gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶
液が均一になった後、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-801
0 (信越シリコーン社製) 7.47 g (0.009モル)を加え激しく
15 攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M 2.58 g (
0.006モル)を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得ら
れたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブ
ンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、22.57 g
のポリイミドを得た。

20 このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20℃において5
0 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドであった。

＜感光性フィルムの作製＞

この可溶性ポリイミド21 gをジオキソラン49 gに溶解させ、固形
分重量% (Sc) = 30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。

上記可溶性ポリイミドのワニス 53 g に、次に示す各成分を次に示す配合量で混合し感光性樹脂組成物ワニスを調製した。

- 上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・ 40 重量部
- ビスフェノール A EO変性（ $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新
5 中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30）・・・・・・・・・・ 5 重量部
- ビスフェノール F EO変性（ $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜
合成社製 アロニックス M-208）・・・・・・・・・・ 30 重量部
- トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬社製 BR-31）
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25 重量部
- 10 ○4, 4'-ビス（ジェチルアミノ）ベンゾフェノン・・・ 1 重量部
- 3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベン
ゾフェノン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1 重量部

<感光性フィルムについての評価結果>

- 上記感光性樹脂組成物により前記と同様にして感光性フィルム（積層
15 体）を作製した。この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、
常態条件では 350℃、吸湿条件でも 340℃まで合格であった。

また、耐薬品性試験においても、①～⑥のすべての薬品に対して耐性
があり合格であった。現像性試験では、100 μ m \times 100 μ m 角の穴
は現像できており、合格であった。

20 【実施例 9】

ポリイミドの原料として、4, 4'-（4, 4'-イソプロピリデン
ジフェノキシ）ビスフタル酸無水物（BSAA）および 3, 3', 4, 4'
'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水和物（s-BPDA）、ジアミン
として前記 BAPS-M、MBAA、KF-8010 を用いた。溶媒と

して、N，N'－ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、BSAA26
5 . 02 g（0.050モル）、DMF30 gを仕込み、攪拌機で攪拌して
溶解させた。溶解したら、s-BPDA14.71 g（0.050モル）
とDMF20 gとを加えてさらに激しく攪拌した。次に、和歌山精化
社製のジアミンMBAA 14.30 g（0.050モル）をDMF3
0 gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに
10 、シロキサンジアミンとしてKF-8010（信越シリコーン社製）2
4.90 g（0.030モル）を加えて激しく攪拌した。溶液が均一に
なったら、最後に、BAPS-M8.61 g（0.020モル）を加えて
1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液をフ
ッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660
15 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、80.0 gのポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 gに20℃において5
0 g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドであった。

<感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド21 gをジオキソラン49 gに溶解させ、固形
20 分重量%（Sc）=30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。

実施例8のポリイミドの代わりに、上記方法により合成したポリイミ
ド（2種類の酸二無水和物を共重合したもの）を用いること以外は、実
施例8と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、
前述した方法で感光性フィルム（積層体）を作製した。

<感光性フィルムについての評価結果>

この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 340℃、吸湿条件でも 330℃まで合格であった。

また、耐薬品性試験においても、①～⑥のすべての薬品に対して耐性
5 があり合格であった。現像性試験では、100μm×100μm角の穴
は現像できており、合格であった。

〔実施例10〕

ポリイミドの原料として、前記BSAA、s-BPDA、BAPS-
M、およびKF-8010、並びに2, 2'-ビス(3-アミノ-4-
10 ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを用いた。溶媒として、
N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用い
た。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、BSAA26
15 .02g(0.050モル)、DMF30gを入れて攪拌機で攪拌して溶
解させ、溶解したらs-BPDA14.71g(0.050モル)とD
MF20gを加えてさらに激しく攪拌した。次に、ジアミン:2, 2'-
ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパ
ン18.31g(0.050モル)をDMF30gに溶解して加え、激
20 しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンと
してKF-8010(信越シリコーン社製)24.90g(0.030
モル)を加えて激しく攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BA
P S-M8.61g(0.020モル)を加えて1時間激しく攪拌した
。このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたパッ

トにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、83.5gのポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100gに20℃において50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドであった。

5 <感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド30gをジオキソラン70gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の可溶性ポリイミドのワニスを作製した。

実施例8のポリイミドの代わりに、上記方法により合成したポリイミドを用いること以外は、実施例8と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム(積層体)を作製した。

<感光性フィルムについての評価結果>

この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件でも吸湿条件でも350℃まで合格であった。

15 また、耐薬品性試験においても、①～⑥のすべての薬品に対して耐性があり合格であった。現像性試験では、100μm×100μm角の穴は現像できており、合格であった。

[比較例2]

20 次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム(積層体)を作製した。

○メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=55/8/15/22の共重合割合(重量基準)で合成した共重合体・・・・・・・・・・50重量部

○ビスフェノールA EO変性(m+n≒30)ジアクリレート(新

中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30)・・・10重量部

○ビスフェノールF E O変性 (m+n≒4) ジアクリレート (東亜
合成社製アロニックスM-208)・・・10重量部

○トリブロモフェニルアクリレート (第一工業製薬社製BR-31)

5 ・・・30重量部

○ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオ
キサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819
)・・・1重量部

10 この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では
280℃、吸湿条件でも250℃まで合格と、耐熱性に劣っていた。

また、耐薬品性試験においては、③2モル/リットルの塩酸、④1モ
ル/リットルの硫酸については合格であったが、①イソプロパノール (I
P A) や②メチルエチルケトン (M E K) へ浸漬するとフィルムに膨
れが生じ、⑤2モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液へ浸漬すると
15 フィルムが溶解して、膜厚が40%以下になり不合格であった。現像性
試験では、100μm×100μm角の穴は現像できており、合格であ
った。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、
耐熱性および耐薬品性に劣っていた。

20 [比較例3]

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製
し、前述した方法で感光性フィルム (積層体) を作製した。

○メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘ
キシルアクリレート/メタクリル酸=55/8/15/22の共重合割

合（重量基準）で合成した共重合体・・・・・・・・・・ 60重量部

○ビスフェノールF、EO変性（ $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-208）・・・・・・・・・・ 15重量部

○エポキシ樹脂（東亜合成社製エピコート828）・・・・・・・・ 5重量部

5 ○トリプロモフェニルアクリレート（第一工業製薬社製BR-31）
 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15重量部

○ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819）
 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1重量部

10 この感光性フィルムの半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では310℃、吸湿条件でも280℃まで合格と、耐熱性に劣っていた。

また、耐薬品性試験においては、③2モル／リットルの塩酸、④1モル／リットルの硫酸への耐性はある合格であったが、①イソプロパノール（IPA）へ浸漬するとフィルムが剥離し、②メチルエチルケトン（
 15 MEK）へ浸漬するとフィルムに膨れが生じ、⑤2モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液へ浸漬するとフィルムが溶解して、膜厚が40%以下になり不合格であった。現像性試験では、100μm×100μm角の穴は現像できており、合格であった。

20 このように、ポリイミド樹脂でない共重合体を用いた感光性フィルムは、耐熱性および耐薬品性に劣る。

〔実施例11〕

ポリイミドの原料として、前記BAPS-M、MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N, N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ESDA17
3g(0.030モル)、DMF30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶
解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA5.15g(0.
5 018モル)をDMF9gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が均
一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010(信
越シリコン社製)7.47g(0.009モル)を加え激しく攪拌し
た。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M1.29g(0.0
03モル)を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポ
10 リアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、
200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gの可溶
性ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g(20℃)に50g
以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

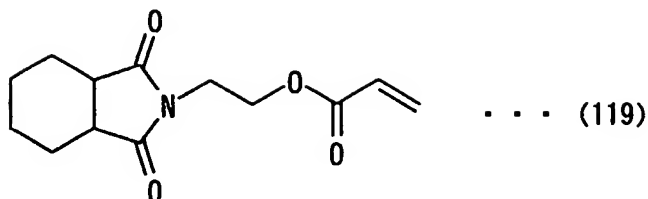
15 <積層体の作製>

この可溶性ポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形
分重量%(Sc)=30%のワニスを作製した。

次に示す各成分を各配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前
述した方法でPETフィルム上に塗布してBステージの感光性フィルム
20 を作製し、さらに保護フィルムを積層して、PETフィルム/感光性フ
ィルム/保護フィルムの三層構造シート(積層体)を作製した。

○上記可溶性ポリイミド(固形分重量で換算)・・・・・・50重量部

○次に示す式(119)で表されるイミドアクリレート(東亜合成社製
アロニックスTO-1429)・・・・・・40重量部



○ビスフェノール A E O 変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り
 返し単位； $m + n \div 4$ ）ジアクリレート（東亜合成社製アロニックス M
 - 2 1 1 B）. 1 0 重量部

○ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオ
 キサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア 8 1 9
 ）. 1 重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へ
 の圧着可能温度は 1 2 0 °C であった。半田耐熱性試験を行ったところ、
 常態条件では 3 7 0 °C、吸湿条件では 3 6 0 °C まで合格であった。また
 、難燃性試験を行ったところ、平均 4 . 5 秒で消火し合格であった。
 さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であ
 った。現像性試験では 1 0 0 μ m × 1 0 0 μ m 角の穴が現像できており
 、合格であった。

〔実施例 1 2〕

< 変性ポリイミドの合成 >

実施例 1 1 で合成したポリイミド 2 0 . 8 g （0 . 0 2 0 モル）をジ
 オキソラン 8 0 g に溶解し、4-メトキシフェノールを 0 . 0 3 0 g 添
 加し、6 0 °C のオイルバスでゆるやかに加熱しながら溶解させた。この
 溶液にメタクリル酸グリシジル 3 . 7 5 g （0 . 0 2 6 4 モル）をジオ
 キソラン 5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0 .
 0 1 g を添加し、6 0 °C で 6 時間加熱攪拌を行った。このようにして変

性ポリイミドを合成した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で三層構造シート（積層体）を作製した。

- | | |
|----|---|
| 5 | ○上記変性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・60重量部 |
| | ○イミドアクリレート（東亜合成社製アロニックスTO-1429） |
| | ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20重量部 |
| | ○ビスフェノールA E〇変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り |
| | 返し単位 $m+n \div 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業社製NKエス |
| 10 | テルA-BPE-30）・・・・・・・・・・・・・・・・・・10重量部 |
| | ○ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオ |
| | キサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819 |
| | ）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1重量部 |
| | ○ビス（2-ビニルフェノキシ）ホスファゼン（重合度3）・・・・・・ |
| 15 | ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10重量部 |

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は100℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、平均4.0秒で消火し合格であった。

さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では100 μ m×100 μ m角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例13〕

ポリイミドの原料として、3，3'，4，4'-ビフェニルエーテルテ

トラカルボン酸無水物 (ODPA)、ジアミンとして前記BAPS-M、MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

- 5 攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ODPA9.31g (0.030モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA4.29g (0.015モル)をDMF10gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010 (10 信越シリコーン社製) 7.47g (0.009モル)を加えて激しく攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M2.58g (0.006モル)を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、21.28gの15 可溶性ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g (20℃)に50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

<感光性フィルムの作製>

- この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形20 分重量% (Sc) = 30%のワニスを作製した。

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

○上記可溶性ポリイミド (固形分重量で換算) 40重量部

○イミドアクリレート (東亜合成社製アロニックスTO1429) . .

．．．．． 30 重量部

○ビスフェノール A E O 変性 ($m+n \approx 4$) ジアクリレート (東亜
合成社製アロニックス M-211B) ．．．．． 10 重量部

○ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオ
5 キサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア 819
) ．．．．． 1 重量部

○E O 変性トリプロモフェニルアクリレート (第一工業製薬社製 BR
-31) ．．．．． 20 重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へ
10 の圧着可能温度は 90℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常
態条件では 360℃、吸湿条件では 350℃まで合格であった。また、
難燃性試験を行ったところ、平均 2.0 秒で消火し合格であった。さ
らに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であっ
た。現像性試験では 100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できており、
15 合格であった。

[実施例 14]

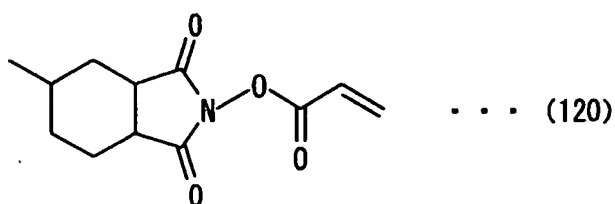
<N-(アクリロイロキシ)-4-メチルヘキサヒドロフタルイミド
の合成>

100 ml フラスコにヒドロキシルアミン (50%水溶液) 16 ml
20 (0.26 モル) を仕込み、室温で攪拌しながら 4-メチルヘキサヒド
ロフタル酸無水物 33.4 g (0.2 モル) を滴下した。滴下終了後、
徐々に加熱し、100℃で 1 時間反応させた。反応終了後、反応液に 4
モル/リットル (4 規定) 塩酸水溶液を添加し反応液を酸性にした。

得られた反応混合物から目的物をクロロホルムで抽出し有機層を分離

した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機層からクロロホルムを除去することにより、N-ヒドロキシ-4-メチルヘキサヒドロフタルイミド（無色透明の粘性液体）を32.4g（収率89%）得た。

- 5 次に、100mlフラスコにN-ヒドロキシ-4-メチルヘキサヒドロフタルイミド10.07g（0.055モル）、トリエチルアミン15ml（0.11モル）、1,2-ジクロロエタン50mlを仕込み、室温で攪拌しながら窒素下で、アクリル酸クロリド7.2ml（0.090モル）をゆっくり滴下した。滴下後、室温で1時間反応させた後、反応
- 10 混合物を水で洗浄し有機層を分離し、次いで有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。5%炭酸水素ナトリウム水溶液から分離した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、有機層から溶媒を除去した。これにより、次に示す式（120）で表す、N-（アクリロイロキシ）-4-メチルヘキサヒドロフタルイミド（濃黄色の粘性液体）を11.8
- 15 g得た。



<感光性フィルムの作製>

- 20 イミドアクリレートとして、上記のようにして合成したN-（アクリロイロキシ）-4-メチルヘキサヒドロフタルイミドを用いること以外は、前記実施例12と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面へ

の圧着可能温度は100℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、
常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、
難燃性試験を行ったところ、平均2.8秒で消火し合格であった。
さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であ
5 った。現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており
、合格であった。

〔実施例15〕

ポリイミドの原料として、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテ
トラカルボン酸無水物(DSDA)、ジアミンとして前記BAPS-M、
10 MBAAを用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド(D
MF)およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにDSDA10.
75g(0.030モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶
15 解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA4.29g(0.
015モル)をDMF10gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が
均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010(
信越シリコーン社製)7.47g(0.009モル)を加え激しく攪拌
した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M2.58g(0.
20 006モル)を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られた
ポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで
200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し22.57gの可溶性
ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g(20℃)に50g

以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

＜感光性フィルムの作製＞

この可溶性ポリイミド 21 g をジオキソラン 49 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30 % のワニスを作製した。

- 5 次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

○上記可溶性ポリイミド (固形分重量で換算) 40 重量部

○N- (アクリロイロキシ) - 4-メチルヘキサヒドロフタルイミド
. 10 重量部

- 10 ○ビスフェノール A EO 変性 (m + n ≒ 4) ジアクリレート (東亜合成社製アロニックス M-211B) 10 重量部

○ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア 819)
. 1 重量部

- 15 ○EO 変性トリプロモフェニルアクリレート (第一工業製薬社製 BR-31) 20 重量部

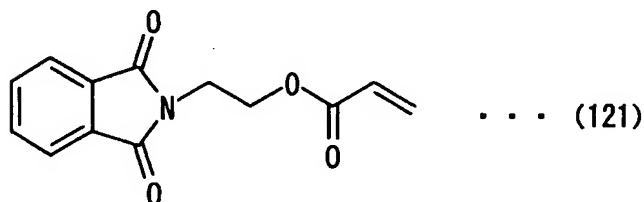
- この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 130℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360℃、吸湿条件では 350℃まで合格であった。また、
20 、難燃性試験を行ったところ、平均 4.0 秒で消火し合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では 100 μm × 100 μm 角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例 16〕

＜N-アクリロイロキシエチルフタル酸イミドの合成＞

100 ml フラスコに無水フタル酸 14.81 g (0.10 モル) を
ジオキソラン 30 g に溶解させて仕込み、室温で攪拌しながらアミノエ
タノール 6.11 g (0.10 モル) を滴下した。滴下終了後、徐々に
5 加熱し 60℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、反応液に 4 モル／リッ
トル (4 規定) 塩酸水溶液を添加して反応液を酸性にすることで、N-
ヒドロキシエチルフタル酸イミド (無色の固体) を得た。

100 ml フラスコに上記 N-ヒドロキシエチルフタル酸イミドを 1
6.71 g (0.087 モル)、トリエチルアミン 9 ml (0.0066
10 モル)、1,2-ジクロロエタン 50 ml を仕込み、室温で攪拌しながら
、窒素下で、アクリル酸クロリド 7.9 ml (0.090 モル) を、ゆ
っくり滴下した。滴下後、室温で 1 時間反応させた後、反応混合物を水
で洗浄し有機層を分離し、次いで有機層を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶
液で洗浄した。5% 炭酸水素ナトリウム水溶液から分離した有機層を硫
15 酸マグネシウムで乾燥した後、有機層から溶媒を除去した。これにより
、次に示す式 (121) で表す N-アクリロイロキシエチルフタル酸イミ
ド (濃黄色の粘性液体) を 15.4 g 得た。



＜感光性フィルムの作製＞

イミドアクリレートとして上記方法により合成した N-アクリロイロ
キシエチルフタル酸イミドを用いること以外は、前記実施例 12 と全く
同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、前述した方法

で感光性フィルムを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は100℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、平均3.5秒で消火し合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

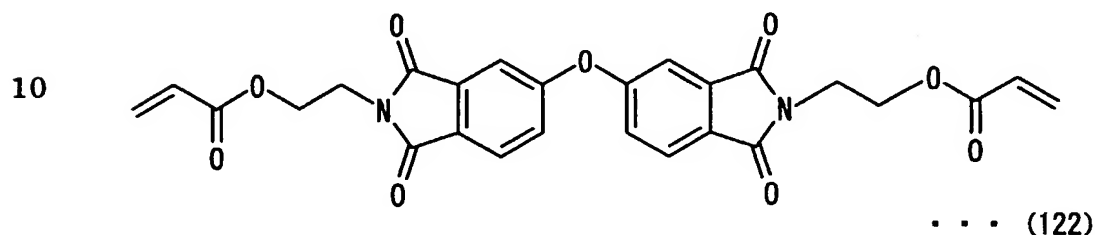
〔実施例17〕

10 <N, N' -ビス (アクリロキシエチル) オキシジフタル酸イミドの合成>

100mlフラスコに3, 3', 4, 4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物 (ODPA) 31.0g (0.1モル) をジオキソラン30gに溶解させて仕込み、室温で攪拌しながらアミノエタノール15.9g (0.26モル) を滴下した。滴下終了後、徐々に加熱し、100℃で1時間反応させた。反応終了後、反応液に4モル/リットル (4規定) 塩酸水溶液を添加し反応液を酸性にした。得られた反応混合物から目的物をクロロホルムで抽出し有機層を分離した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機層からクロロホルムを除去することにより、N, N' -ビス (ヒドロキシエチル) オキシジフタル酸イミド (無色透明の粘性液体) を36.8g (収率93%) 得た。

次に、100mlフラスコにN, N' -ビス (ヒドロキシエチル) オキシジフタル酸イミド21.8g (0.055モル)、トリエチルアミン15ml (0.11モル)、1, 2-ジクロロエタン50mlを仕込み、

室温で攪拌しながら窒素下で、アクリル酸クロリド 14.4 ml (0.180 モル) をゆっくり滴下した。滴下後、室温で 1 時間反応させた後、反応混合物を水で洗浄し有機層を分離し、次いで有機層を 5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液から分離した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、有機層から溶媒を除去した。これにより、次に示す式 (122) で表す N, N' -ビス (アクリロキシエチル) オキシジフタル酸イミド (濃黄色の粘性液体) を 20.8 g 得た。



<感光性フィルムの作製>

イミドアクリレートとして、上記方法により合成した N, N' -ビス (アクリロキシエチル) オキシジフタル酸イミドを用いること以外は、前記実施例 12 と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 90℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360℃、吸湿条件では 350℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、平均 4.5 秒で消火し合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では 100 μm × 100 μm 角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例 18〕

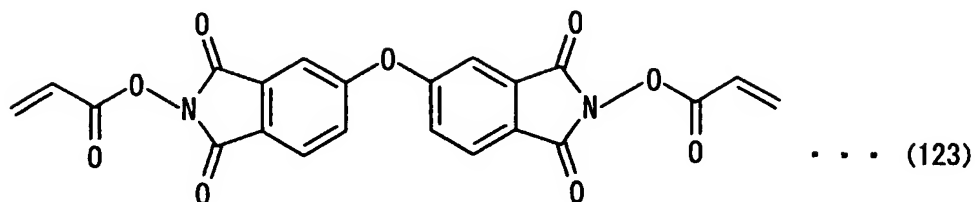
＜N, N'－ビス（アクリロイロキシ）－ベンゾフェノン－3, 4, 3', 4'－テトラカルボン酸イミドの合成＞

100 ml フラスコに、ベンゾフェノン－ベンゾフェノン－3, 4, 3', 4'－テトラカルボン酸無水物（BTDA）64.45 g（0.2
5 モル）をDMF 30 gに溶解させて仕込み、室温で攪拌しながらヒドロキシルアミン（50%水溶液）16 ml（0.26モル）を滴下した。
滴下終了後、徐々に加熱し、100℃で1時間反応させた。反応終了後、
反応液に4モル／リットル（4規定）塩酸水溶液を添加し反応液を酸
10 性にした。得られた反応混合物から目的物をクロロホルムで抽出し有機層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機層からクロロホルムを除去した。これにより、N, N'－ビス（ヒドロキシエチル）－ベンゾフェノン－3, 4, 3', 4'－テトラカルボン酸イミド（無色透明の粘性液体）を65.51 g（収率93%）得た。

15 次に、100 ml フラスコにN, N'－ビス（ヒドロキシエチル）－ベンゾフェノン－3, 4, 3', 4'－テトラカルボン酸イミド35.22 g（0.10モル）、トリエチルアミン30 ml（0.22モル）、1, 2－ジクロロエタン100 mlを仕込み、室温で攪拌しながら窒素下で、アクリル酸クロリド28.8 ml（0.360モル）をゆっくり滴
20 下した。滴下後、室温で1時間反応させた後、反応混合物を水で洗浄し有機層を分離し、次いで有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。5%炭酸水素ナトリウム水溶液から分離した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、有機層から溶媒を除去した。これにより、次に示す式（123）で表すN, N'－ビス（アクリロイロキシ）－ベンゾフェ

ノン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸イミド（濃黄色の粘性液体）を35.66 g得た。

5



<感光性フィルムの作製>

10

イミドアクリレートとして上記方法により合成したN, N'-ビス（アクリロイロキシ）-ベンゾフェノン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸イミドを用いること以外は、前記実施例11と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

15

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は110℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、平均4.5秒で消火し合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では100 μm × 100 μm角の穴が現像できており、合格であった。

20

〔比較例4〕

可溶性ポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝55／8／15／22の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用いること以外は、前記実施例11と全く同じ方法で各成分を混合して感光

性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では320℃、吸湿条件では310℃まで合格であった。また、

5 難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

このように、可溶性ポリイミドでない重合体を用いた感光性フィルム

10 は、難燃性に劣る。

〔比較例5〕

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、可溶性ポリイミドおよびイミド（メタ）アクリレート化合物を用いない感光性フィルムを前述した方法で作製した。

15 ○メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝55／8／15／22の共重合割合（重量基準）で合成した共重合重合体・・・・・・70重量部

○ビスフェノールA EO変性（m+n≒30）ジアクリレート（新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30）・・・・・・10重量部

20 ○ビスフェノールA EO変性（m+n≒4）ジアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-211B）・・・・・・20重量部

○ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819）・・・・・・1重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は100℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では270℃、吸湿条件では250℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプ

5 の位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。さらに、耐屈曲性試験を行ったところ、カバーレイフィルム面を外側にして折り曲げた場合も、内側に折り曲げた場合にもカバーレイフィルムにクラックが生じ、不合格であった。現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

- 10 このように可溶性ポリイミドおよびイミドアクリレートを用いない感光性フィルムは、硬化後のフィルムの耐熱性、難燃性および耐屈曲性に劣っていた。

〔比較例6〕

- 可溶性ポリイミドとして、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸=55／8
- 15 ／15／22の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用いること以外は、前記実施例13と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルムを作製した。

- この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では280℃、吸湿条件では270℃まで合格であった。また、難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。さらに、耐屈曲性試験
- 20 を行ったところ、クラックは全く生じず合格であった。現像性試験では

100 μ m \times 100 μ m 角の穴が現像できており、合格であった。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、耐熱性および難燃性に劣っていた。

〔感光性フィルムの作製〕

- 5 以下の実施例 19～24 および比較例 7～10 では、感光性フィルムの作製については、基本的に前記＜感光体フィルムの作製＞と同様に作製したが、(D) 難燃剤としてのリン化合物における 10% 重量損失温度については次のようにして評価した。

＜リン化合物の 10% 重量損失温度＞

- 10 示差走査熱量計（セイコー電子社製 T G / D T A 2 2 0）を用いて、空気下で昇温速度 20℃/分 で 20℃ から 600℃ までの温度範囲を測定し、サンプルの重量が 10% 減少するときの温度を 10% 重量損失温度（10% 質量減少温度）とした。

〔実施例 19〕

- 15 ポリイミドの原料として、前記 E S D A、B A P S - M、M B A A、K F - 8 0 1 0 を用いた。溶媒として、N，N' - ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

＜ポリイミドの合成＞

- 20 攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、E S D A 17.3 g（0.030 モル）、DMF 30 g を入れて、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミン M B A A 5.15 g（0.018 モル）を DMF 9 g に溶解して加え激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとして K F - 8 0 1 0（信越シリコーン社製）7.47 g（0.009 モル）を加え激しく攪拌した

。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M 1.29 g (0.003 モル) を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポリ
アミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、2
00℃、660 Pa の圧力で2時間減圧乾燥し、26.40 g の可溶性
5 ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 g (20℃) に50 g
以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

<感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド15 g をジオキソラン35 g に溶解させ、固形
10 分重量% (S c) = 30% のワニスを作製した。そして、次に示す各成
分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製した。

○上記可溶性 (固形分重量で換算) 60 重量部

○ビスフェノール A EO変性 (m+n ≒ 30) ジアクリレート (新
中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30) 5 重量部

15 ○ビスフェノール A EO変性 (m+n ≒ 4) ジアクリレート (東亞
合成社製 アロニックス M-221B) 5 重量部

○ジフェノキシホスファゼン (重合度 3 & 4、大塚化学社製 SP-1
34) (10% 重量損失温度は 370℃) 30 重量部

○ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオ
20 キサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 イルガキュア 819
) 1 重量部

上記感光性樹脂組成物を、前述した方法で PET フィルム上に塗布し
て B ステージの感光性フィルムを作製し、さらに保護フィルムを積層し
て、三層構造シート (積層体) を作製した。

上記感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は110℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均2.5秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

[実施例20]

<変性ポリイミドの合成>

前記実施例19で合成したポリイミド20.8g(0.020モル)をジオキソラン80gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030g添加し、60℃のオイルバスで緩やかに加熱しながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g(0.0264モル)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

○上記変性ポリイミド(固形分重量で換算)・・・・・・・・50重量部

○ビスフェノールA E O変性(m+n≒30)ジアクリレート(新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30)・・・・・・・・5重量部

○ビスフェノールA E O変性(m+n≒4)ジアクリレート(東亜合成社製アロニックスM-211B)・・・・・・・・15重量部

○ジフェノキシホスファゼン(重合度3~10、大塚化学社製SP-

100) (10%重量損失温度は370℃) 30重量部

○ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア819) 1重量部

5 この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100
10 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。

[実施例21]

ポリイミドの原料として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物(ODPA)、ジアミンとして前記BAPS-M、MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N, N'-ジメチル
15 ホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ODPA9.31g(0.030モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA4.29g(0.015モル)をDMF10gに溶解して加えて激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010(信越シリコーン社製)7.47g(0.009モル)を加えて激しく攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M2.58g(0.006モル)を加えて1時間激しく攪拌する。このようにして得たポ

20

リアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、
200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、21.28gの可溶性ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g（20℃）に50g
5 以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

<感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形
分重量%（Sc）=30%のワニスを作製した。そして、次に示す各成分
分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方
10 法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

○上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・55重量部
○ビスフェノールA E O変性（m+n≒30）ジアクリレート（新
中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30）・・・・・・5重量部
○ビスフェノールA E O変性（m+n≒4）ジアクリレート（東亞
15 合成社製アロニックスM-211B）・・・・・・10重量部
○ビス（2-ビニルフェノキシ）ホスファゼン（重合度3）（10%重量
損失温度380℃）・・・・・・30重量部
○4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン・・・1重量部
○3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベ
20 ンゾフェノン・・・・・・1重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への
圧着可能温度は90℃であった。この感光性フィルムの難燃性試験を行
ったところ、炎は平均2.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱
性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では35

0℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例22〕

ポリイミドの原料として、3, 3' 4, 4' -ビフェニルスルホンテ
5 トラカルボン酸無水物 (DSDA)、ジアミンとして前記BAPS-M、
MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N, N' -ジメチル
ホルムアミド (DMF) およびジオキソランを用いた。

＜ポリイミドの合成＞

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、DSDA10
10 . 75g (0.030モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して
溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA4.29g (0.
. 015モル) をDMF10gに溶解して加え激しく攪拌した。溶液が
均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010 (信越シリコーン社製) 7.47g (0.009モル) を加えて激しく攪
15 拌し、溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M2.58g (0.
006モル) を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリ
アミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで20
0℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し22.57gの可溶性ポリ
イミドを得た。

20 このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g (20℃) に50g
以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

＜感光性フィルムの作製＞

この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形
分重量% (Sc) = 30%のワニスを作製した。そして、次に示す各成

分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

○上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・40重量部

5 ○ビスフェノールA E O変性（ $m+n \div 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30）・・・・・・・・・・5重量部

○ビスフェノールA E O変性（ $m+n \div 4$ ）ジアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-211B）・・・・・・・・・・5重量部

○イソシアヌル酸 E O変性ジアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-215）・・・・・・・・・・5重量部

10 ○ポリリン酸メラミン（日産化学社製PMP-100）（10%重量損失温度は380℃）・・・・・・・・・・25重量部

○4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン・・・1重量部

3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン・・・・・・・・・・1重量部

15 この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は130℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100 μm × 1

20 00 μm 角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例23〕

前記ジフェノキシホスファゼンの代わりに、ポリリン酸アンモニウム（住友化学工業社製スミセーフPM）（10%重量損失温度は375℃）を用いたこと以外は、前記実施例20と全く同じ方法で各成分を混合し

て感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムのポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は100℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験
5 を行ったところ、炎は平均2.8秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例24〕

10 ポリイミドの原料として、前記BSAA、s-BPDA、BAPS-M、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、KF-8010を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用いた。

＜ポリイミドの合成＞

15 攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、BSAA26.02g(0.050モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。溶解したらs-BPDA14.71g(0.050モル)とDMF20gとを加えてさらに激しく攪拌した。次に、ジアミンとして2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフル
20 オロプロパン18.31g(0.050モル)をDMF30gに溶解して加えて、激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010(信越シリコーン社製)24.90g(0.030モル)を加え激しく攪拌した。溶液が均一になったら最後に、BAPS-M8.61g(0.020モル)を加えて1時間激しく

攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、83.5gの可溶性ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100gに50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドであった。

＜感光性フィルムの作製＞

この可溶性ポリイミド30gをジオキソラン70gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニスを作製した。そして、前記実施例19のポリイミドの代わりに上記可溶性ポリイミドを用いること以外は、当該実施例19と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は100℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

〔比較例7〕

ジフェノキシホスファゼンの代わりに、EO変性トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬社製BR-31）を用いたこと以外は、前記実施例19と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は120℃であった。また、この感光性フィルムの難燃

性試験を行ったところ、炎は平均4.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。100μm×100μm角の穴は現像できており、合格であった。

しかしながら、ハロゲン化合物を用いているため、燃焼時にハロゲン系の有毒ガスが発生するおそれがある。

〔比較例8〕

前記実施例19のポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝55／8／15／22の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用いたこと以外は、前記実施例19と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、ホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る。

〔比較例9〕

前記実施例22のポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝55／8／15／22の共重合割合（重量基準）で合成した共重

合体を用いたこと以外は、前記実施例 2 2 と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムのポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 8 0 ℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は 1 0 秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、ポリリン酸メラミンを用いても難燃性に劣る。

10 〔比較例 1 0〕

前記実施例 2 2 のポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝5 5／8／1 5／2 2 の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用い、ジフェノキシホスファゼンの代わりに、EO変性トリプロモフェニルアクリレート（第一工業製薬社製 B R - 3 1）を用いたこと

15 以外は、前記実施例 2 2 と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・3層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 9 0 ℃であった。また、この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 8 . 0 秒で消火し不合格であった。

20

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、臭素系難燃剤を用いても難燃性に劣る上、燃焼時にハロゲン系の有毒ガスを発生するおそれがある。

〔感光性フィルムの物性の評価〕

以下の実施例 25～28 では、半田耐熱性の評価については、基本的に前記＜半田耐熱性＞と同様に評価したが、感光性フィルム面を電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に重ねてラミネートする条件については、100℃、75000Pa・mとした。

〔実施例 25〕

ポリイミドの原料として、前記ESDA、BAPS-M、MBAA、KF-8010を用いた。また、溶媒として、N，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

10 ＜ポリイミドの合成＞

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ESDA 17.3g（0.030モル）、DMF 30gを仕込み、ESDAのDMFワニスを調製した。次に、上記DMFワニスに、和歌山精化社製のジアミンMBAA 5.15g（0.018モル）をDMF 9gに溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、シロキサンジアミンとしてKF-8010（信越シリコーン社製）7.47g（0.009モル）を加え激しく攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M 1.29g（0.003モル）を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gのポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g（20℃）に50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

＜感光性フィルムの作製＞

上記可溶性ポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30% のワニスを作製した。そして、次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で PET フィルム上に塗布して B ステージの感光性フィルムを作製し、さらに保護フィルムを積層して、三層構造シートを作製した。

○上記可溶性ポリイミド (固形分重量で換算) 60 重量部

○ビスフェノール A E O 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰返し単位 $m + n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30) 5 重量部

10 ○ビスフェノール A E O 変性 (同上 $m + n \approx 4$) ジアクリレート (東亜合成社製 アロニックス M-211B) 5 重量部

○分岐構造を有するメチルフェニルシロキサン化合物 (信越シリコン社製 KR-211) (フェニル含有率約 70%) 30 重量部

15 ○ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 イルガキュア 819) 1 重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 100℃ であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 4.0 秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360℃、吸湿条件では 350℃ まで合格であった。また、現像性試験では 100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できており、合格であった。

[実施例 26]

<変性ポリイミドの合成>

前記実施例 25 で合成したポリイミド 20.8 g (0.020 モル) をジオキソラン 80 g に溶解し、4-メトキシフェノール 0.030 g を添加し、60℃のオイルバスで緩やかに加熱しながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル 3.75 g (0.0264 モル) をジオキソラン 5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01 g を添加し、60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

- 上記変性ポリイミド (固形分重量で換算) 50 重量部
- ビスフェノール A E O 変性 ($m+n \div 30$) ジアクリレート (新中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30) 5 重量部
- ビスフェノール A E O 変性 ($m+n \div 4$) ジアクリレート (東亜合成社製 アロニックス M-211B) 15 重量部
- 分岐構造を有し、かつ側鎖にビニル基を有するメチルフェニルシロキサン化合物 (信越化学工業社製 KR-215) (フェニル含有率約 70%) 30 重量部
- ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 イルガキュア 819) 1 重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 110℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 3.5 秒で消火し合格であ

った。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例27〕

- 5 ポリイミドの原料として、前記ODPA、BAPS-M、MBAA、KF-8010を用いた。溶媒としてN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用いた。

＜ポリイミドの合成＞

- 10 攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ODPA9.31g(0.030モル)、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させ、ODPAのDMFワニスを作製した。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA4.29g(0.015モル)をDMF10gに溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサ
- 15 ンジアミンとしてKF-8010(信越シリコーン社製)7.74g(0.009モル)を加え激しく攪拌し、溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M2.58g(0.006モル)を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、21.28gの可溶性ポリイミドを得た。

- 20 このポリイミドは、テトラヒドロフラン100g(20℃)に50g以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

＜感光性フィルムの作製＞

この可溶性ポリイミド21gをジオキソラン49gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニスを作製した。そして、次に示す各成

分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

○上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・ 55 重量部

5 ○ビスフェノール A EO変性（ $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業社製 NKエステル A-BPE-30）・・・・・・・・・・ 5 重量部

○ビスフェノール A EO変性（ $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜合成社製 アロニックス M-211B）・・・・・・・・・・ 10 重量部

○分岐構造を有するメチルフェニルシロキサン化合物（信越シリコーン社製 KF56）（フェニル含有率約 25%）・・・・・・・・・・ 30 重量部

10 ○4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン・・・・・・ 1 重量部

○3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン・・・・・・・・・・ 1 重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 90℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 3.0 秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 360℃、吸湿条件では 350℃まで合格であった。また、現像性試験では 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。

〔実施例 28〕

20 ポリイミドの原料として、前記 DSDA、BAPS-M、MBAA、KF-8010 を用いた。溶媒として、N, N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、DSDA 10

75 g (0.030 モル)、DMF 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA 4.29 g (0.015 モル) をDMF 10 g に溶解して加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら、さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010 (信越シリコーン社製) 7.47 g (0.009 モル) を加えて激しく攪拌した。溶液が均一になったら、最後に、BAPS-M 2.58 g (0.006 モル) を加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液を、フッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで200℃、660 Pa の圧力で2時間減圧乾燥し22.57 g の可溶性ポリイミドを得た。

このポリイミドは、テトラヒドロフラン100 g (20℃) に50 g 以上溶解したので、本発明で定義する可溶性ポリイミドに該当した。

<感光性フィルムの作製>

この可溶性ポリイミド21 g をジオキソラン49 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30 % のワニスを作製した。そして、次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

○上記可溶性ポリイミド (固形分重量で換算) 50 重量部

○ビスフェノールA E O変性 (m + n ≒ 30) ジアクリレート (新中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30) 10 重量部

○ビスフェノールA E O変性 (m + n ≒ 4) ジアクリレート (東亜合成社製アロニックスM-211B) 5 重量部

○イソシアヌル酸 E O変性ジアクリレート (東亜合成社製アロニックスM-215) 5 重量部

○主鎖に分岐構造を有し、かつ側鎖にメタクリル基を有するメチルフェニルシロキサン化合物（信越化学工業社製KR-217）（フェニル含有率約40%）・・・・・・・・・・30重量部

○4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン・・・1重量部

5. ○3, 3' 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン・・・・・・・・・・1重量部

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は130℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4.0秒で消火し合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃まで合格であった。また、現像性試験では100μm×100μm角の穴が現像できており、合格であった。

〔比較例11〕

前記分岐構造を有するメチルフェニルシロキサン化合物の代わりに、
15 分岐構造を有さないメチルフェニルシロキサン化合物（信越化学工業社製HVAC-F-5）（フェニル基含有率62.5%）を用いたこと以外は、前記実施例25と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

20 この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は90℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。さらに、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では360℃、吸湿条件では350℃

まで合格であった。また、現像性試験では $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できており、合格であった。

5 このように、分岐構造を有さないシロキサンオリゴマーを使用すると、難燃性を実現することができない。

〔比較例 1 2〕

前記実施例 2 5 のポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／ n -ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝5 5／8／1 5／2 2の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用いたこと以外は、前記実施例 2 5 と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

15 この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は 80°C であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、ホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る。

〔比較例 1 3〕

20 前記実施例 2 8 のポリイミドの代わりに、メチルメタクリレート／ n -ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝5 5／8／1 5／2 2の共重合割合（重量基準）で合成した共重合体を用いたこと以外は、前記実施例 2 8 と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三

層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。

このように、ポリイミドでない共重合体を用いた感光性フィルムは、ポリリン酸メラミンを用いても難燃性に劣る。

〔比較例14〕

前記分岐構造を有するメチルフェニルシロキサン化合物の代わりに、両末端アミノ基変性ジメチルシリコーン（信越シリコーン社製KF-8010）（フェニル含有率0%）を用いたこと以外は、前記実施例28と全く同じ方法で各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作製した。

この感光性フィルムにおけるポリイミドフィルムおよび銅箔光沢面への圧着可能温度は80℃であった。また、この感光性カバーレイフィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均9.0秒で消火し不合格であった。

このように、主鎖に分岐構造を持たず、かつ芳香族基を持たないシロキサン化合物を用いると難燃性を実現することができない。

〔感光性フィルムの作製〕

実施例29～33、並びに比較例15～18における感光性フィルムの作製は次に示すようにして行った。

（A）可溶性ポリイミドを、THFおよびジオキソランの混合溶媒に固形分重量%（Sc）が30%になるように溶解させたワニスに、（B）

(メタ) アクリル系化合物、(C) 光反応開始剤、(D) 難燃剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整した。この感光性樹脂組成物のワニスを支持体フィルム：PETフィルム（厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ ）上に、乾燥後の厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、 45°C で5分および 65°C で5分
5 乾燥して有機溶媒を除去した。これによって、Bステージ状態の感光性フィルムおよび二層構造シートを得た。

次に、保護フィルムとして、PE-PE+EVA同時押出フィルムである、市販されている積水化学社製プロテクト（#6221F）フィルム（厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、プロテクトフィルムの（PE+EVA）
10 共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するように、ラミネートして三層構造シートを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40°C 、ニップ圧は $1500\text{ Pa}\cdot\text{m}$ とした。

〔感光性フィルムの物性の評価〕

実施例29～31、並びに比較例15～18における感光性フィルム
15 の物性の評価は次に示すようにして行った。

< 現像性 >

上記〔感光性フィルムの作製〕で作成した感光性フィルムの感光性樹脂組成物面を電解銅箔（三井金属社製3EC-VLP 1オンス）の粗面に積層し、遮光しながら 100°C 、 $20,000\text{ Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工
20 した。この積層体のPETフィルム上にフォトマスクを載せ、 400 nm の光で $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光した。このサンプルのPETフィルムを剥離した後、 100°C 2分間加熱処理し、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温 40°C ）で3分間現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクは、パターンとして、 $500\text{ }\mu\text{m}\phi$ 、 200

$\mu\text{m}\phi$ 、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴と、ライン／スペースが $500\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}/200\mu\text{m}$ 、および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインとを描いたものである。

5 現像によって形成したパターンは、蒸留水により洗浄して、現像液を除去した。少なくとも $500\mu\text{m}\phi$ の穴および $500\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ のラインが現像できていれば、合格とした。

<接着強度>

上記〔感光性フィルムの作製〕で作成した感光性フィルムの感光性樹脂組成物面を電解銅箔（三井金属社製3EC-VLP 1オンス）の輝面10に積層し、遮光しながら 100°C 、 $20,000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。この積層体を、 400nm の光で $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光し、 180° で1時間加熱した。この積層体のピール接着強度を、JIS C 6481の引き剥がし強度（ 180° ）に準じて行った。

〔実施例29〕

15 ポリイミドの原料として、前記ESDA、BAPS-M、MBAA、およびKF-8010、並びにジアミノ安息香酸を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

20 攪拌機を設置した 500ml のセパラブルフラスコに、ESDA 17.3g （ 0.030 モル）、DMF 30g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA 5.15g （ 0.018 モル）をDMF 9g に溶解して加え、1時間激しく攪拌した。

さらに、シロキサンジアミンとしてKF-8010（信越シリコーン

社製) 7.47 g (0.009 モル) を加え、1 時間程度攪拌した。最後に、BAPS-M 1.29 g (0.003 モル) を加えて、1 時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000 Pa の圧力で
5 2 時間減圧乾燥し、26.40 g の可溶性ポリイミドを得た。

この可溶性ポリイミド 15 g をジオキソラン 50 g に溶解させ、固形分濃度 % (S c) = 30 % のワニスを作製した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製
10 し、前述した方法で、PET フィルム上に B ステージの感光性フィルムを作製した。これに保護フィルムをラミネートして三層構造シート (積層体) を作成した。

○上記可溶性ポリイミド (固形分重量で換算) 50 重量部

○ビスフェノール A EO 変性 (m + n ≒ 30) ジアクリレート (新
15 中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30) 10 重量部

○東亜合成社製アロニックス M-215 40 重量部

○3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部

○4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン 1 重量部

20 得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、100 μm φ の微細な穴および 100 μm / 100 μm のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は 500 Pa · m であった。

[実施例 30]

<変性ポリイミドの合成>

前記実施例 29 で合成したポリイミド 20.8 g (0.020 モル) をジオキソラン 80 g に溶解し、4-メトキシフェノール 0.030 g を添加し、60℃のオイルバスで緩やかに加熱しながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル 3.75 g (0.0264 モル) をジオキソラン 5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01 g を添加し 60℃で 6 時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で PET フィルム上に B ステージの感光性フィルムを作製した。これに保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

○上記変性ポリイミド (固形分重量で換算) 50 重量部
 ○ビスフェノール A E O 変性 (m + n ≒ 30) ジアクリレート (新中村化学工業社製 NK エステル A-B P E - 30) 10 重量部
 ○東亜合成社製 アロニックス M-215 10 重量部
 ○3, 3' 4, 4' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部
 ○3, 3' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノ) クマリン 1 重量部

得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、100 μm φ の微細な穴および 100 μm / 100 μm のラインが現像でき、合格であった。接着強度は 600 Pa・m であった。

[実施例 31]

前記 3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部をビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルフォスヒンオキサイド 1 重量部に代えた以外は前記実施例 30 と同一の方法で感光性フィルム・三層構造シートを得た。

- 5 得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、100 μm の微細な穴および 100 μm / 100 μm のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は 620 Pa \cdot m であった。

[比較例 15]

- 10 前記 3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部をベンゾフェノン 1 重量部に代えた以外は前記実施例 30 と同一の方法で感光性フィルム・三層構造シートを得た。

得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、500 μm の微細な穴および 500 μm / 500 μm のラインは現像できず不合格であった。また、接着強度は 120 Pa \cdot m であった。

- 15 [比較例 16]

前記 3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部をメチル α -オキシベンゼンアセテート 1 重量部に代えた以外は前記実施例 30 と同一の方法で感光性フィルム・三層構造シートを得た。

- 20 得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、500 μm の微細な穴および 500 μm / 500 μm のラインは現像できず不合格であった。また、接着強度は 80 Pa \cdot m であった。

[比較例 17]

前記 3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル)

ベンゾフェノン 1 重量部をベンゾイン 1 重量部に代えた以外は前記実施例 30 と同一の方法で感光性フィルム・三層構造シートを得た。

得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、500 μm ϕ の微細な穴および 500 μm / 500 μm のラインは現像できず
5 不合格であった。また、接着強度は 50 Pa \cdot m であった。

〔比較例 18〕

前記 3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル)
ベンゾフェノン 1 重量部を 4, 4' -ジアジドカルコン 1 重量部に代えた
10 以外は前記実施例 30 と同一の方法で感光性フィルム・三層構造シートを得た。

得られた感光性フィルムについて現像性試験を行ったところ、500 μm ϕ の微細な穴および 500 μm / 500 μm のラインは現像できず
不合格であった。また、接着強度は 60 Pa \cdot m であった。

〔感光性フィルムの物性の評価〕

15 実施例 32・33、並びに比較例 19 における感光性フィルムの物性の評価は次に示すようにして行った。

＜難燃性試験＞

プラスチック材料の難燃性試験規格 UL 94 に従い、次に示すようにして難燃性試験を行った。

20 まず、三層構造シートの保護フィルムを剥離した後、感光性フィルム面を 25 μm 厚のポリイミドフィルム（鍾淵化学工業社製、25 AH フィルム）に遮光しながら 100℃、20,000 Pa \cdot m でラミネート加工した。次に、400 nm の光を 600 mJ / cm^2 だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで 2 時間加熱硬化した。

このように作製したサンプルを、 1.27 cm 幅 $\times 12.7\text{ cm}$ 長さ $\times 50\text{ }\mu\text{ m}$ 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）の寸法にカットしたものを20本用意した。

そのうち10本は、① $23^{\circ}\text{C}/50\%$ 相対湿度/48時間で処理し、
5 残りの10本は② 70°C で168時間処理した後、無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却した。

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火した。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定
10 した。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものを合格とした。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格とした。

15 <現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離した後、感光性フィルム面を電解銅箔（三井金属社製3EC-VLP 1オンス）の粗面に積層し、遮光しながら 100°C 、 $20,000\text{ Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にフォトマスクを載せ、 400 nm の光を18
20 $00\text{ mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光した。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温 40°C ）で3分間現像した。露光する前に感光性フィルムの上に載せるフォトマスクは、パターンとして、 $500\text{ }\mu\text{ m}\times 500\text{ }\mu\text{ m}$ 角、 $200\text{ }\mu\text{ m}\times 200\text{ }\mu\text{ m}$ 角、 $100\text{ }\mu\text{ m}\times 100\text{ }\mu\text{ m}$ 角の微細な穴を描いたものとした。現像によって形

成したパターンは、蒸留水により洗浄して、現像液を除去した。少なくとも $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば合格とした。

<線間絶縁抵抗>

線間絶縁抵抗は、感光性フィルムの電気絶縁性を見るための指標であり、抵抗値が大きいほど、電気絶縁性が良好であることを示す。

新日鐵化学社製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板）SC18-25-00WEの片面のみをエッチングにより銅箔を除去し、片面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面のフレキシブル銅貼積層板に、図2に示すようなライン/スペース = $100/100\mu\text{m}$ の櫛型パターンを形成した。なお、実際には、10本の櫛型に合わさったパターンを用いているが、説明の便宜上、図2では、ライン/スペース = $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが交互に4本櫛型に合わさったパターンを記載している。

この櫛型パターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件 100°C 、 $20,000\text{Pa} \cdot \text{m}$ でラミネートした。その後、 400nm の光を $1800\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光し、 180°C で2時間加熱して、図2に示すように、感光性フィルム2をフレキシブル銅貼積層板3に積層した。

感光性フィルム2を積層したフレキシブル銅貼積層板3を 20°C 65%RHにて24時間調湿し、 20°C 65%雰囲気下で、線間絶縁抵抗を測定した。測定機器は、アドバンテスト社製デジタル超抵抗器R8340Aを用い、資料箱（アドバンテスト社製テストフィクチャR12706A）の中に、調湿したフレキシブル銅貼積層板3における電極端子1（図2参照）がテストソケットの端子に固定されるように取り付け、資

料箱の蓋を閉じ、DC 500 V印加1分後の抵抗値を線間絶縁抵抗とした。抵抗値は高ければ高いほど好ましいが、 $1.0 \times 10^{13} \Omega$ 以上を合格とした。また、抵抗値の持続時間については、 $10^{10} \Omega$ 以上の抵抗値を500時間保持すれば合格とした。

5 <半田耐熱性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離した後、感光性フィルム面を電解銅箔35 μm の光沢面に積層し、条件100℃、20,000 Pa・mでラミネートした。この積層品の感光性フィルムに、PETフィルムを通して波長400 nmの光を1800 mJ/cm²だけ露光し、PETフィルムを剥離してから180℃で2時間加熱処理した。この積層サンプルを25 mm角に切り、35℃/湿度85%の条件で24時間調湿した後、300℃の熔融半田に1分間浸漬した。この時、サンプルに膨れや剥がれなど異常がないか、観察した。異常がなければ合格とした。

10

<粘着強度>

15 三層構造シートの保護フィルムを剥離した後、感光性フィルム面を電解銅箔（三井金属社製3EC-VLP 1オンス）の平滑面に積層し、遮光しながら100℃、20,000 Pa・mでラミネート加工した。このときの銅箔と感光性フィルムの粘着強度を測定した。

<接着強度>

20 ピール接着強度は、JIS C 6481の引き剥がし強度（180度）に準じて測定した。ただし、幅は1 cm幅とし、銅箔と感光性フィルムの粘着強度を測定した。

〔実施例32〕

ポリイミドの原料として、前記ESDA、BAPS-M、ジアミノ安

息香酸、MBAA、KF-8010を用いた。溶媒として、N，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

<ポリイミドの合成>

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ESDA17
5 . 3 g（0.030モル）、DMF 30 gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶
解させた。次に、和歌山精化社製のジアミンMBAA 6.15 g（0.
018モル）をDMF 9 gに溶解して加え、1時間激しく攪拌した。さ
らに、シロキサンジアミンとしてKF-8010（信越シリコーン社製
）7.47 g（0.009モル）を加え、1時間程度攪拌した。最後に
10 、BAPS-M 1.29 g（0.003モル）を加えて、1時間激しく
攪拌した。このようにして得られたポリアミド溶液をフッ素樹脂コート
したバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2
時間減圧乾燥し、26.40 gの可溶性ポリイミドを得た。

このようにして合成したポリイミド15 gをジオキソラン50 gに溶
15 解させ、固形分濃度%（Sc）=30%のワニスを作製した。

<感光性フィルムの作製>

次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製
し、前述した方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを
作製した。これに保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成
20 した。

- 上記可溶性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・50重量部
- フェニルシロキサン（信越化学工業社製KF56）・・・・25重量部
- フェニルシロキサン（信越化学工業社製KR211）・・・・5重量部
- ビスフェノールA E O変性（m+n≒30）ジアクリレート（新

中村化学工業社製NKエステルA-BPE-30)・・・10重量部

○東亜合成社製アロニックスM-215・・・10重量部

○3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン・・・1重量部

5 ○4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン・・・1重量部

この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4秒で消え、規格UL94V-0に合格していた。また、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。さらに、接着強度は $500\text{Pa} \cdot \text{m}$ 、絶縁抵抗は常態 2.0×10^{14}
10 Ω であり、半田耐熱性は合格であった。

また、線間絶縁抵抗の測定の際に用いた感光性フィルムを積層したフレキシブル銅貼積層板を同様に作製し、 85°C 85%RHの恒温恒湿機(タバイエスペック社製PL-2FP)の中で直流100Vを印加して抵抗値を測定した。測定器は、タバイエスペック社製イオンマイグレーション評価システムAMI-025-PLを用い、図2に示す電極端子
15 1とマイグレーション評価システムとを接続し、測定値の変化を測定した。その結果、 $10^{10}\Omega$ 以上の抵抗値を1,000時間保持し、合格であった。

[実施例33]

20 <変性ポリイミドの合成>

実施例32で合成したポリイミド20.8g(0.020モル)をジオキソラン80gに溶解し、4-メトキシフェノール0.030gを添加し、 60°C のオイルバスで緩やかに加熱しながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g(0.0264モル)をジオキ

ソラン 5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01 g を添加し 60℃ で 6 時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

<感光性フィルムの作製>

- 5 次に示す各成分を次に示す配合量で混合して感光性樹脂組成物を調製し、前述した方法で感光性フィルム・三層構造シートを作成した。

○上記変性ポリイミド（固形分重量で換算）・・・・・・・・・・ 50 重量部

○フェニルシロキサン（信越化学工業社製 KF 56）・・・・ 5 重量部

○フェニルシロキサン（信越化学工業社製 KR 211）・・・・ 5 重量部

- 10 ○ビスフェノール A E O 変性（ $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業社製 NK エステル A-BPE-30）・・・・・・ 10 重量部

○東亜合成社製アロニックス M-215・・・・・・・・・・ 10 重量部

○3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1 重量部

- 15 ○4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン・・・・・・・・・・ 1 重量部

この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 4 秒で消え、規格 UL 94 V-0 に合格していた。また、現像性試験を行ったところ、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。さらに、接着強度は $600\ \text{Pa} \cdot \text{m}$ 、絶縁抵抗は常態 7.0×10^{14}

- 20 Ω であり、半田耐熱性は合格であった。

また、線間絶縁抵抗の測定の際に用いた感光性フィルムを積層したフレキシブル銅貼積層板を同様に作製し、85℃ 85% RH の恒温恒湿機（タバイエスペック製 PL-2FP）の中で直流 100 V を印加して抵抗値を測定した。測定器は、タバイエスペック製イオンマイグレーション

ン評価システムAMI-025-PLを用い、図2に示す電極端子1とマイグレーション評価システムとを接続し、測定値の変化を測定した。その結果、 $10^{10}\Omega$ 以上の抵抗値を1,000時間保持し、合格であった。

〔比較例19〕

- 5 前記可溶性ポリイミドの代わりにメタアクリル酸の共重合体溶液（メタクリル酸メチル57重量%、メタアクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル10重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液。固形分濃度32%、 $M_w=85,000$ ）を50重量部とした以外は、実施例32と同様にして感光性フィルム・三層構造シートを得た。
- 10 この感光性フィルムの難燃性試験を行ったところ、炎をあげて燃焼し、規格UL94V-0に不合格であった。また、現像性試験を行ったところ、 $100\mu m \times 100\mu m$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった（但し、この際の現像液は1%炭酸ナトリウム水溶液で行った）。さらに、
- 15 接着強度は $400Pa \cdot m$ 、絶縁抵抗は常態 $1.0 \times 10^{12}\Omega$ であり、半田耐熱性は膨れが観察され不合格であった。
- また、線間絶縁抵抗の測定の際に用いた感光性フィルムを積層したフレキシブル銅貼積層板を同様に作製し、 $85^\circ C$ 85%RHの恒温恒湿機（タバイエスペック社製PL-2FP）の中で直流100Vを印加して抵抗値を測定した。測定器は、タバイエスペック社製イオンマイグレーション評価システムAMI-025-PLを用い、図2に示す電極端子
- 20 1とマイグレーション評価システムとを接続し、測定値の変化を測定した。その結果、100時間で $10^{10}\Omega$ の抵抗値を下回り、不合格であった。

このように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルム

は、次のような効果を奏する。

(1) 前述した (A) 可溶性ポリイミドを成分として含有することにより、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、硬化させると耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、耐熱性、機械特性等を優れたものとすることができる。

(2) 特に、(B) (メタ) アクリル系化合物として、イミド (メタ) アクリレート化合物を用いることにより、硬化後の感光性フィルムに、難燃性、半田耐熱性、耐屈曲性および耐薬品性を付与することができる。

(3) (C) 光反応開始剤を用いるため、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、感光感度が上昇し、微細なパターンを描くことが可能となる。

(4) 難燃剤として、上述したハロゲン化合物、リン化合物、シロキサン化合物を用いるため、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、硬化後のフィルムの難燃性、耐熱性、耐薬品性を実現することができる。特に、リン化合物やシロキサン化合物を用いれば、ハロゲン化合物を難燃剤として使用せずに、プラスチック材料の難燃性規格 UL 94 V-0 を満たす難燃性を実現することができる。

(5) 総合的に見れば、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルムは、硬化前には、熱圧着時の流動性、アルカリ水溶液による現像性を優れたものとすることができ、硬化後には、難燃性 (プラスチック材料の難燃性試験規格 UL 94 V-0 を満たすような難燃性および自己消火性)、耐熱性 (半田耐熱性)、耐薬品性 (耐アルカリ性)、耐屈曲性、後イミド化による膜厚の減少、耐折性 (脆性・耐屈曲性)、電気

絶縁性、機械特性を優れたものとすることができる。

(6) それゆえ、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性フィルム並びに積層体は、フレキシブルプリント配線基板またはハードディスク装置のヘッドを積層対象物とすることができ、フレキシブルプリント配線基板またはハードディスク装置のヘッド用のカバーレイフィルムとして用いたり、永久フォトレジスト等として用いたりすることができる。

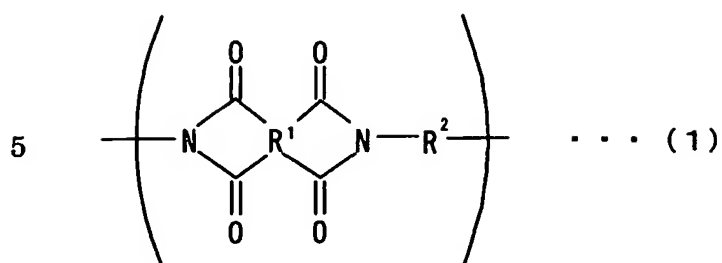
なお、発明を実施するための最良の形態においてなされた具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求事項との範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用の可能性

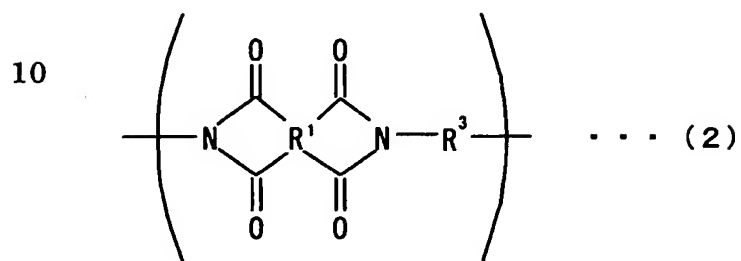
このように本発明にかかる感光性樹脂組成物、感光性フィルム、および積層体は優れた物性を有しているので、単に、樹脂産業の分野や化学産業の分野だけでなく、各種電子部品の産業分野に好適に用いることができる。特に、フレキシブルプリント配線板(FPC)などの各種プリント配線板の分野や、パーソナルコンピュータ等に用いられるハードディスク装置分野(ヘッド部分のカバーレイフィルムとして使用)等に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 次に示す式 (1)



および式 (2)

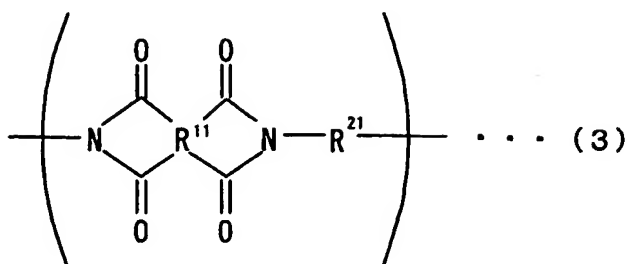


(ただし、各式中 R¹は4価の有機基を示し、R²はシロキサン構造または芳香環構造を含む2価の有機基を示し、R³は構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する2価の有機基を示す。)

の少なくとも一方の構造単位を含んでおり、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、

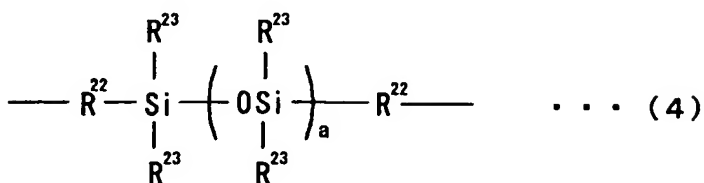
(B) 炭素間二重結合を1個以上含む(メタ)アクリル系化合物とを含有する感光性樹脂組成物。

2. 前記式(1)の構造単位を含む(A)可溶性ポリイミドとして、次に示す式(3)



5

(ただし、式中 R^{11} は、芳香環構造または脂環式構造を含む 4 価の有機基を示し、 R^{21} は、次に示す式 (4)

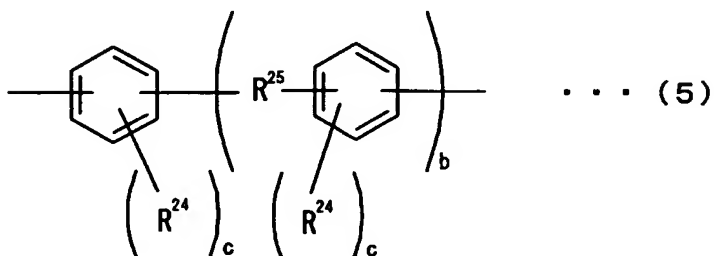


10

(ただし、式中 R^{22} は、それぞれ独立して 2 価の炭化水素基またはフェニル基を示し、 R^{23} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはフェニル基を示し、 a は 3 ~ 30 の何れかの整数を示す。)

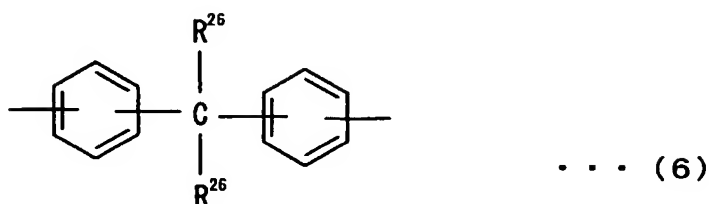
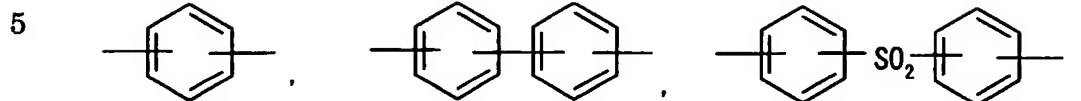
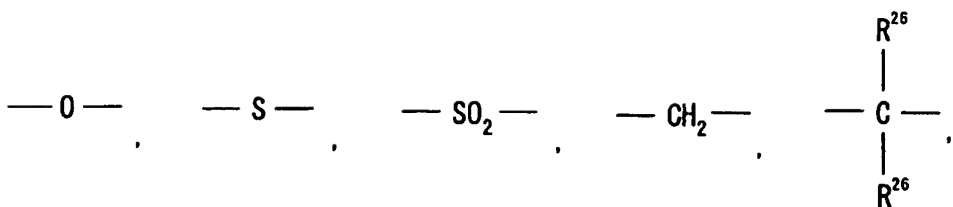
および次に示す式 (5)

15



20

(ただし、 R^{24} は、それぞれ独立して水酸基またはカルボキシル基を示し、 R^{25} は直接結合または次に示す群 (6)



10

(ただし、 R^{26} は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、またはハロゲン化メチル基を示し、ハロゲン化メチル基における水素の置換数は1～3の何れかである。)

から選択される2価の有機基を示し、 b は0～3の何れかの整数を示し

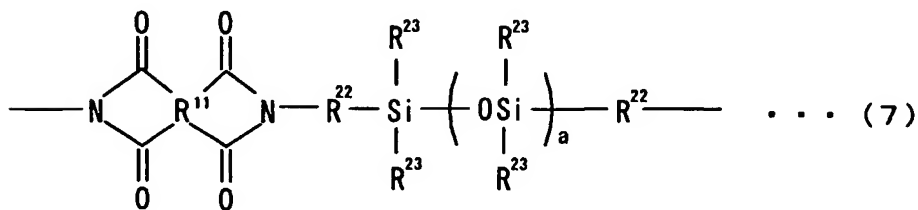
15、 c は1または2の整数を示す。)

の少なくとも一方を示す。)

に示す構造単位を含むポリイミドを含有する請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

3. 前記式(3)に示す構造単位を含む(A)可溶性ポリイミドとして

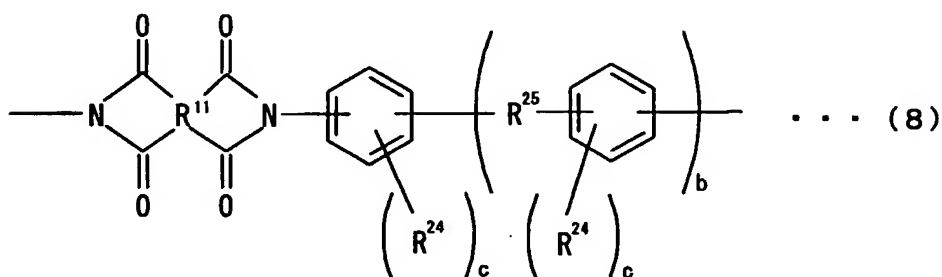
20、次に示す式(7)



(ただし、式中 R^{11} は前記式 (3) における R^{11} と同じであり、 R^{22} および R^{23} は、前記式 (4) における R^{22} および R^{23} と同じであり、 a は 3 ~ 30 の何れかの整数を示す。)

の構造を繰り返し単位として有する第一のポリイミドと、

5 次に示す式 (8)



10

(ただし、式中 R^{11} は前記式 (3) における R^{11} と同じであり、 R^{24} および R^{25} は、それぞれ前記式 (5) における R^{24} および R^{25} と同じであり、 b は 0 ~ 3 の何れかの整数を示し、 c は 1 または 2 の整数を示す。)

の構造を繰り返し単位として有する第二のポリイミドとを含有するとともに、

15

さらに、前記式 (3) における R^{21} が、式 (4) で示されるシロキサン構造および (5) で示される芳香環構造を除く構造となっている第三のポリイミドを含有しており、

上記第一および第二のポリイミドの含有率が、(A) 可溶性ポリイミドを 100 モル%とした場合、それぞれ 5 ~ 80 モル%、0.5 ~ 80 モル%となっているとともに、残部が第三のポリイミドとなっており、

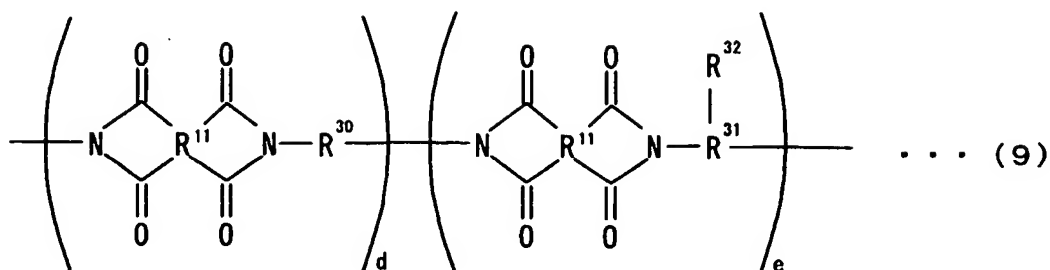
20

さらに、対数粘度 (0.5 g / 100 ml) が 0.16 以上である請求の範囲 2 に記載の感光性樹脂組成物。

4. 前記式 (2) に示す構造単位を含む (A) 可溶性ポリイミドとして

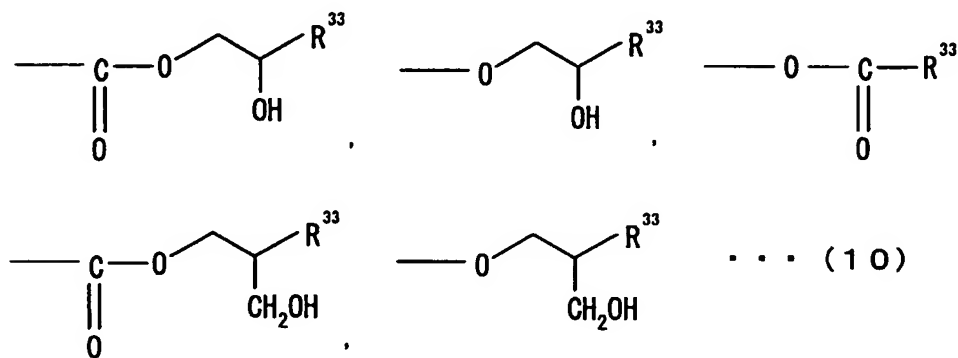
、式 (9)

5



(ただし、式中 R^{11} は前記式 (3) における R^{11} と同じであり、 R^{30} は 2 価の有機基を示し、 R^{31} は 3 価の有機基を示し、 R^{32} は水酸基、カルボキシル基、または次に示す群 (10)

10



15

(ただし、式中 R^{33} は、エポキシ基、炭素間三重結合および炭素間二重結合の少なくとも何れか一種の官能基を含有する 1 価の有機基を示す。

)

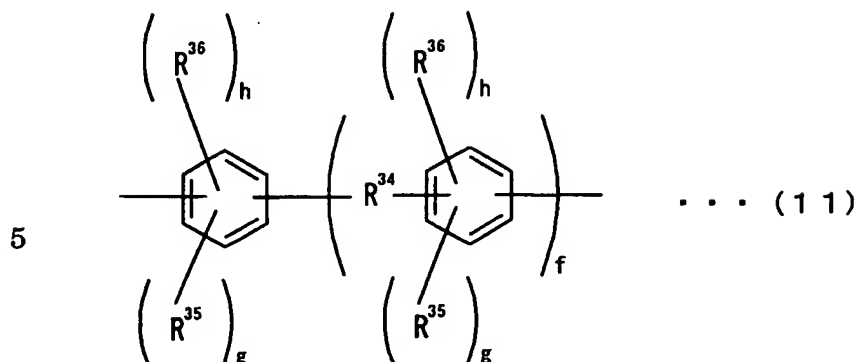
から選択される 1 価の有機基を示し、 d は 0 以上の整数を示し、 e は 1 以上の整数を示す。)

20

に示す構造を繰り返し単位として有するポリイミドを含有する請求の範囲 1 に記載の感光性樹脂組成物。

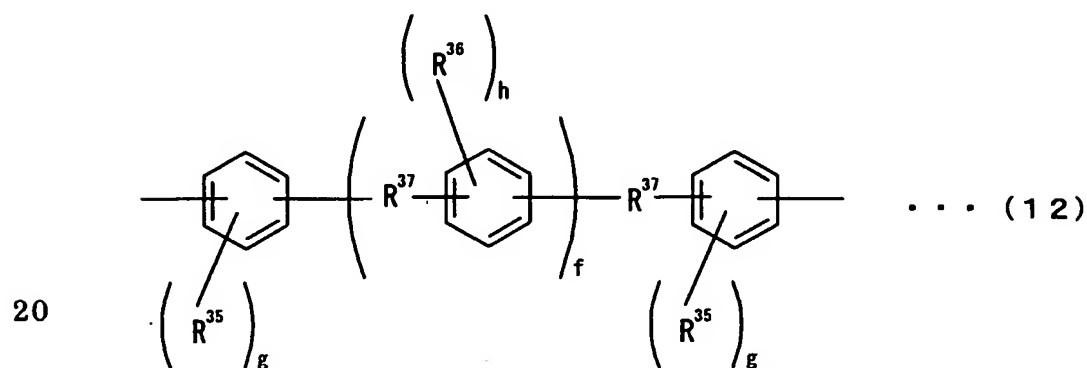
5. 前記式 (9) に示す構造単位を含む (A) 可溶性ポリイミドには、当該式 (9) における R^{30} および R^{31} の少なくとも一方の構造として、

次に示す式 (11)



(ただし、式中 R^{34} は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ を示し、 R^{35} は、それぞれ独立して水酸基またはカルボキシル基を示し、 R^{36} は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、メトキシ基、または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 f は 0～4 の何れかの整数を示し、 g および h はそれぞれ独立して 0～4 の何れかの整数を示す。)

15 または式 (12)



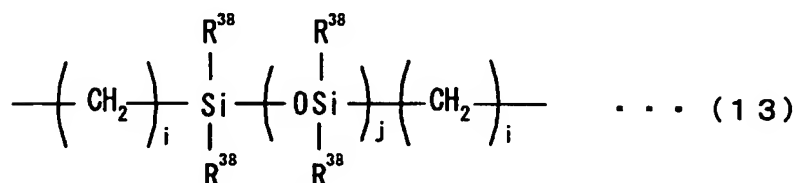
(ただし、式中 R^{35} および R^{36} は、それぞれ上記式 (11) における R^{35} および R^{36} と同じであり、 R^{37} は、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ を示し、 f 、

g および h はそれぞれ上記式 (11) における f、g および h と同じである。)

に示す構造が含まれている請求の範囲 4 に記載の感光性樹脂組成物。

6. 前記式 (9) に示す構造単位を含む (A) 可溶性ポリイミドには、

5 当該式 (9) における R^{30} の構造として、次に示す式 (13)

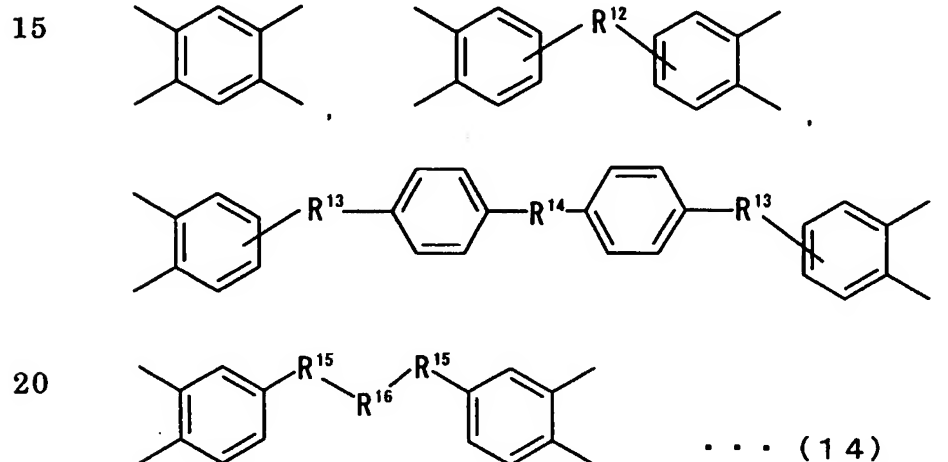


10 (ただし、式中 R^{38} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、フェニル基、またはメトキシ基を示し、i は 1 ~ 5 の何れかの整数を示し、j は 1 ~ 20 の何れかの整数を示す。)

に示す構造が含まれている請求の範囲 4 に記載の感光性樹脂組成物。

7. 前記式 (1) に示す構造単位を含む (A) 可溶性ポリイミドには、

当該式 (1) における R^1 として、次に示す群 (14)

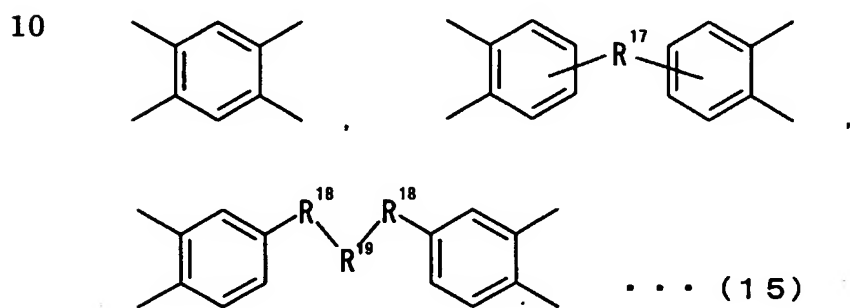


(ただし、式中 R^{12} は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または 2 価の有機基を示し、 R^{13} は、それぞれ独立して $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を示し、 R^1

4は、直接結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、炭素数1～20の直鎖アルキル基、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または2価の有機基を示し、 R^{15} は、それぞれ独立して $-COO-$ または $-O-$ を示し、 R^{16} は、 $-CH_2CH_2-$ または $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ あるいは2価の有機基を示す。）

から選択される4価の有機基が含まれている請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

8. さらに、前記式(1)に示す構造単位を含む(A)可溶性ポリイミドには、当該式(1)における R^1 として、次に示す群(15)



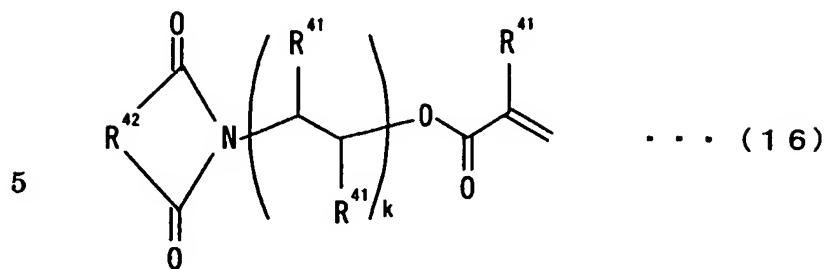
(ただし、式中 R^{17} は、直接結合、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ の何れかを示し、 R^{18} は、 $-COO-$ または $-O-$ を示し、 R^{19} は、 $-CH_2CH_2-$ または $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ あるいは2価の有機基を示す。)

から選択される4価の有機基が含まれているとともに、

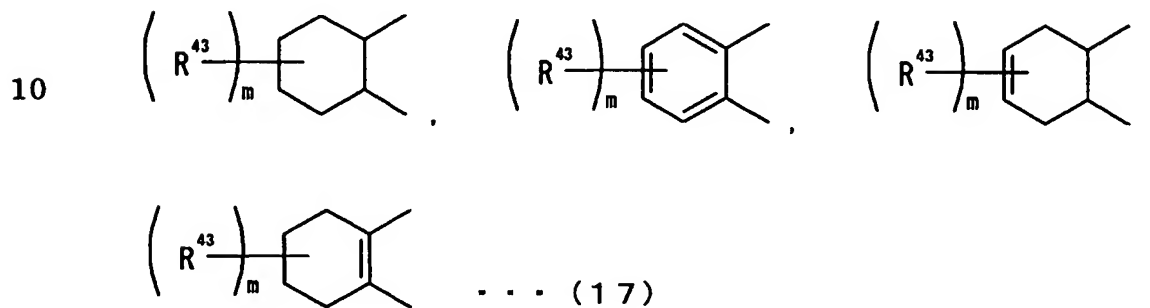
この4価の有機基は、(A)可溶性ポリイミドに含まれる R^1 のうち、モル比で10モル%以上を占めている請求の範囲7に記載の感光性樹脂組成物。

9. (A)可溶性ポリイミドが、120℃以下の沸点で有機溶媒に溶解する請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

10. 炭素間二重結合を1個以上含む(B)(メタ)アクリル系化合物として、次に示す式(16)



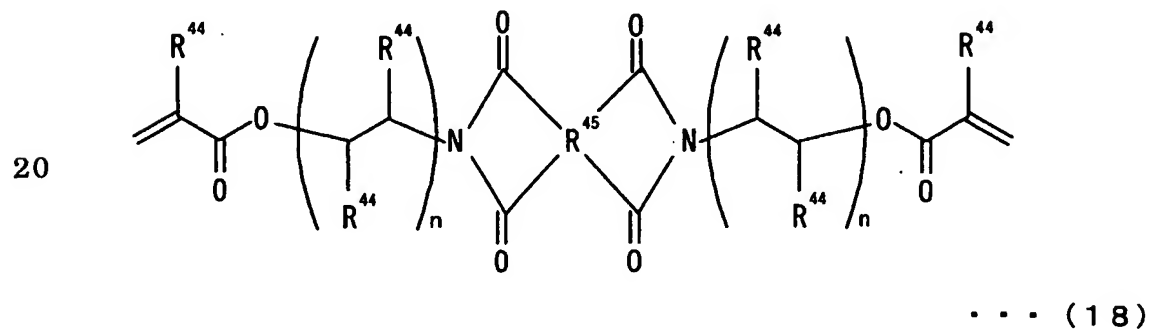
(ただし、式中R⁴¹はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、R⁴²は、次に示す群(17))



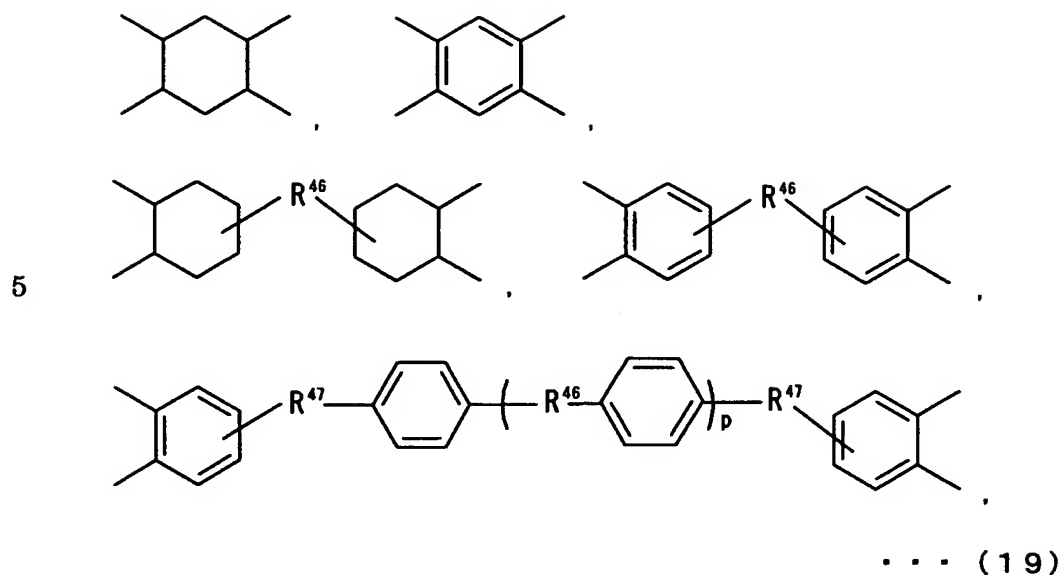
15 (ただし、式中R⁴³は1価の有機基を示し、mは1~4の何れかの整数を示す。)

から選択される2価の有機基を示し、kは0以上の整数を示す。)

または次に示す式(18)



(ただし、R⁴⁴はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、R⁴⁵は、次に示す群(19))



- 10 (ただし、式中 R^{46} および R^{47} はそれぞれ独立して 2 価の有機基を示し、 p は 0 ~ 5 の何れかの整数を示す。)

から選択される 4 価の有機基を示し、 n は 0 以上の整数を示す。)

の構造を含むイミド (メタ) アクリレート化合物を含有する請求の範囲 1 に記載の感光性樹脂組成物。

- 15 11. (B) (メタ) アクリル系化合物として、さらに、イミド環を含まない構造を有する (メタ) アクリル系化合物を含有する請求の範囲 10 に記載の感光性樹脂組成物。

12. (A) 可溶性ポリイミドおよび (B) (メタ) アクリル系化合物の合計量を 100 重量%とした場合に、

- 20 (A) 可溶性ポリイミドが 30 ~ 70 重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物のうち、イミド (メタ) アクリレート化合物が 5 ~ 60 重量%の範囲内、およびイミド環を含まない構造を有する (メタ) アクリル系化合物が 1 ~ 50 重量%の範囲内で含有されている請求の範囲 11 に記載の感光性樹脂組成物。

13. さらに、(C) 光反応開始剤を含有する請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

14. (C) 光反応開始剤として、波長が400nm～450nmの範囲内にある光を吸収してラジカルを発生する化合物を含有する請求の範囲

5 13に記載の感光性樹脂組成物。

15. (C) 光反応開始剤として、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと増感剤との組み合わせか、またはアシルフォスフィンオキシド化合物を含有する請求の範囲13に記載の感光性樹脂組成物。

10 16. さらに、(D) 難燃剤を含む請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

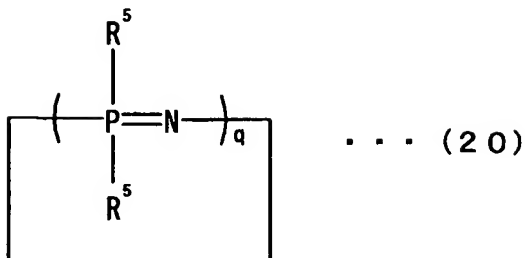
17. (D) 難燃剤として、その構造中にハロゲン原子を含むハロゲン化合物、その構造中にリン原子を含むリン化合物、およびその構造中にシロキサン構造を含むシロキサン化合物の少なくとも何れかを含有する請

15 求の範囲16に記載の感光性樹脂組成物。

18. (D) 難燃剤として前記リン化合物を含有する場合、当該リン化合物は10%重量損失温度が300℃以上500℃以下であり、1分子中にリン原子および窒素原子を含むリン-窒素化合物である請求の範囲17に記載の感光性樹脂組成物。

20 19. 前記リン-窒素化合物が、ホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸アンモニウムおよびポリリン酸アンモニウムから選択される少なくとも1種類以上の化合物である請求の範囲18に記載の感光性樹脂組成物。

20. 前記リン-窒素化合物が、次に示す式(20)



5

(ただし、式中 R^5 は、それぞれ独立してハロゲンを含まない1価の有機基または水素原子を示し、 q は3～30の何れかの整数を示す。)
 に示すホスファゼン化合物である請求の範囲18に記載の感光性樹脂組成物。

- 10 21. (A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、および
 (D) 難燃剤の合計量を100重量%とした場合に、

(A) 可溶性ポリイミドが30～70重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物が5～50重量%の範囲内、および(D) 難燃剤が1～50重量%の範囲内で含有されている請求の範囲16に記載の感光性
 15 樹脂組成物。

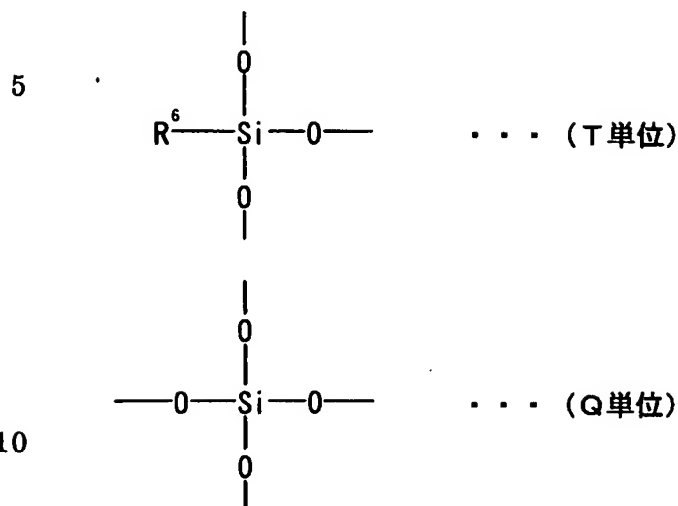
22. (D) 難燃剤として前記リンー窒素化合物が含有されているときには、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ) アクリル系化合物、およびリンー窒素化合物の合計量を100重量%とした場合に、

- (A) 可溶性ポリイミドが30～70重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物が1～50重量%の範囲内、およびリンー窒素化合物が10～50重量%の範囲内で含有されている請求の範囲18に記載の
 20 感光性樹脂組成物。

23. (D) 難燃剤として前記シロキサン化合物を含有する場合、当該シロキサン化合物は分岐構造を含む請求の範囲17に記載の感光性樹脂組

成物。

24. 前記分岐構造を含むシロキサン化合物が、次に示すT単位およびQ単位



(ただし、T単位中のR⁶は1価の有機基を示す。)

の少なくとも一方を含んでおり、

さらに、上記T単位100モル%のうち、当該T単位におけるR⁶が芳香族基となっている構造単位が20モル%以上含まれている請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

25. 前記T単位を含むシロキサン化合物では、当該T単位におけるR⁶がフェニル基となっている請求の範囲24に記載の感光性樹脂組成物。

26. 前記分岐構造を含むシロキサン化合物では、その末端基が、ビニル基および(メタ)アクリル基の少なくとも一方となっている請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

27. (D) 難燃剤として前記分岐構造を有するシロキサン化合物が含有されているときには、(A) 可溶性ポリイミド、(B) (メタ)アクリル系化合物、および分岐構造を有するシロキサン化合物の合計量を100重

量%とした場合に、

(A) 可溶性ポリイミドが30～70重量%の範囲内、(B) (メタ) アクリル系化合物が1～50重量%の範囲内、および分岐構造を有するシロキサン化合物が10～50重量%の範囲内で含有されている請求の
5 範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

28. 露光後、アルカリ水溶液により現像可能となっている請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

29. 前記アルカリ水溶液は、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の水酸化物、およびテトラアンモニウムヒドロキシドのうちの少なくとも
10 何れかを含有している請求の範囲28に記載の感光性樹脂組成物。

30. フィルム状に形成されている請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

31. 感光性カバーレイフィルムまたは感光性ドライフィルムレジストとして用いられる請求の範囲30に記載の感光性樹脂組成物。

15 32. フィルム状に形成されている場合、次に示す物性(1)～(5)

(1) 硬化温度が200℃以下である

(2) 硬化後の熱分解開始温度が300℃以上である

(3) 20℃、65%RHの条件にて24時間調湿後の線間絶縁抵抗が $10^{13}\Omega$ 以上である

20 (4) ライン/スペース=100 μm /100 μm のくし型パターンを形成した銅貼板に被覆した場合、85℃、85%RHの条件にて、直流100Vの電流を印加して、 $10^{10}\Omega$ 以上の抵抗値を500時間以上保持する

(5) 35℃、85%RHの条件にて48時間調湿した後の半田耐熱

が 300℃以上である

のうち、少なくとも何れかを満たす請求の範囲 31 に記載の感光性樹脂組成物。

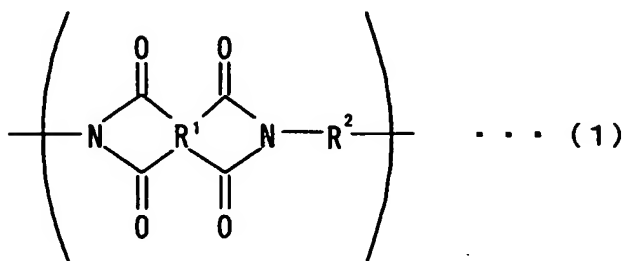
33. フィルム状に形成されている場合、積層対象物に対して、150℃以下の温度で圧着可能になっている請求の範囲 31 に記載の感光性樹脂組成物。

34. 前記積層対象物が、ポリイミドフィルムまたは光沢面を有する銅箔である場合、B ステージ状態での圧着可能温度が 20～150℃の範囲内である請求の範囲 33 に記載の感光性樹脂組成物。

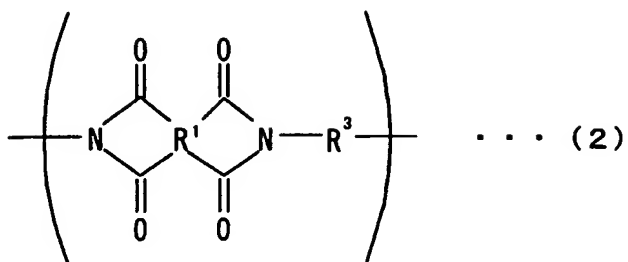
35. フィルム状に形成されており、かつ、積層対象物の材質が銅である場合、銅に対する 20℃における粘着強度が 5 Pa・m 以上となっている請求の範囲 31 に記載の感光性樹脂組成物。

36. フィルム状に形成されている場合、フレキシブルプリント配線基板またはハードディスク装置のヘッドを積層対象物とすることが可能である請求の範囲 31 に記載の感光性樹脂組成物。

37. (A) 次に示す式 (1)



および式 (2)



5

(ただし、各式中 R^1 は 4 価の有機基を示し、 R^2 はシロキサン構造または芳香環構造を含む 2 価の有機基を示し、 R^3 は構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する 2 価の有機基を示す。)

の少なくとも一方の構造単位を含んでおり、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、(B) 炭素間二重結合を 1 個以上含む(メタ)アクリル系化合物と、(C) 光反応開始剤および増感剤の少なくとも一方とを含有する感光性樹脂組成物をフィルム状に形成してなる感光性フィルム。

10

38. 前記感光性樹脂組成物が、さらに(D) 難燃剤を含有しており、かつ、(D) 難燃剤として、その構造中にリン原子を含むリン化合物、およびその構造中にシロキサン構造を含むシロキサン化合物の少なくとも何れかが用いられる請求の範囲 37 に記載の感光性フィルム。

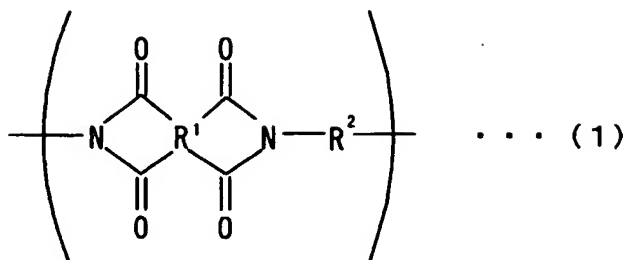
15

39. 感光性カバーレイフィルムまたは感光性ドライフィルムレジストとして用いられる請求の範囲 37 に記載の感光性フィルム。

20

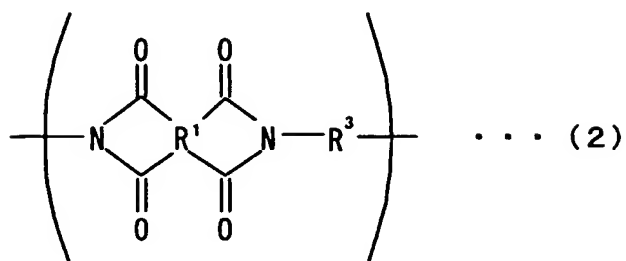
40. フレキシブルプリント配線基板またはハードディスク装置のヘッド用のカバーレイフィルムとして用いられる請求の範囲 39 に記載の感光性フィルム。

41. (A) 次に示す式(1)



5

および式 (2)



10

(ただし、各式中 R^1 は 4 価の有機基を示し、 R^2 はシロキサン構造または芳香環構造を含む 2 価の有機基を示し、 R^3 は構造中に水酸基、カルボキシル基またはカルボニル基を有する 2 価の有機基を示す。)

15 の少なくとも一方の構造単位を含んでおり、有機溶媒に可溶性を示す可溶性ポリイミドと、(B) 炭素間二重結合を 1 個以上含む (メタ) アクリル系化合物と、(C) 光反応開始剤および増感剤の少なくとも一方とを含有する感光性樹脂組成物から形成される感光層を有している積層体。

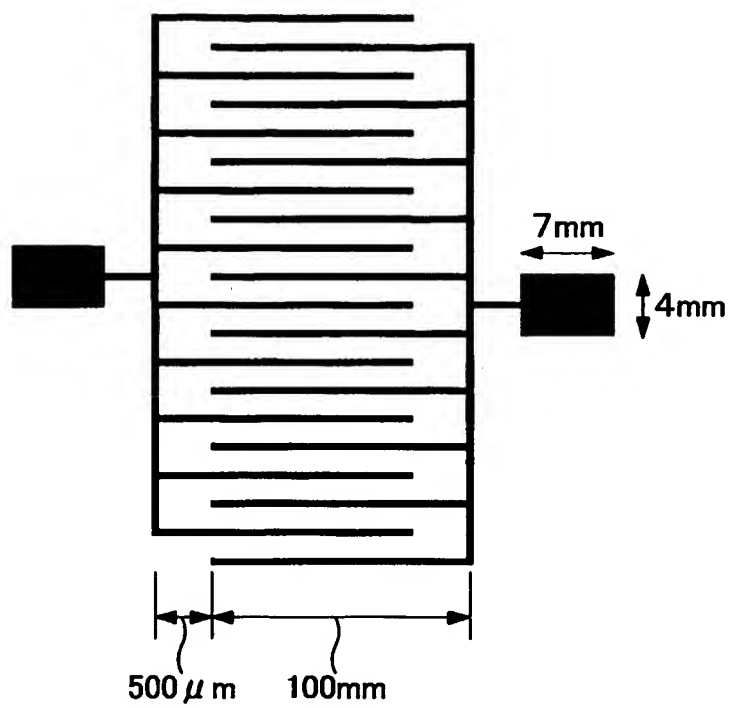
4 2. 支持体フィルムに感光層が積層されてなる二層構造シート、また
20 は、支持体フィルムに感光層が積層され、この感光層に、さらに保護フィルムが積層されてなる三層構造シートとなっている請求の範囲 4 1 に記載の積層体。

4 3. 前記感光層は、前記感光性樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる樹脂組成物溶液を、前記支持体フィルム上に塗布して乾燥することによ

り形成される請求の範囲 4 2 に記載の積層体。

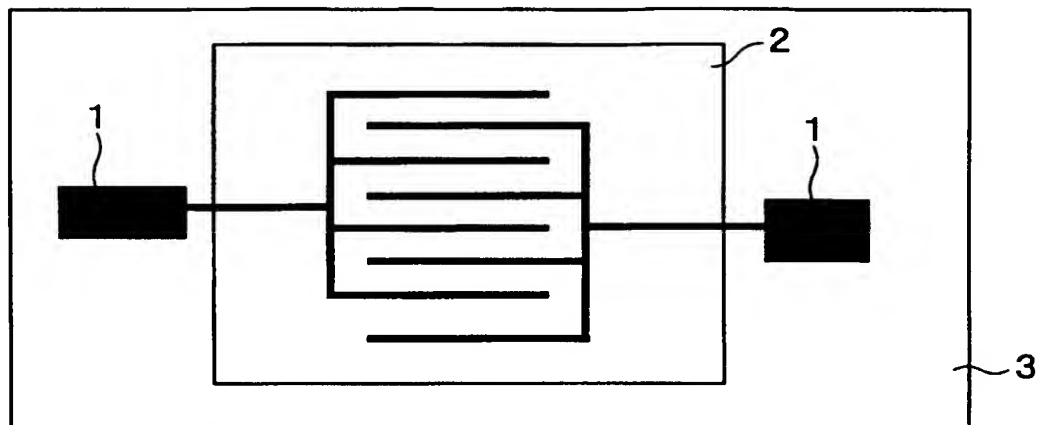
1/2

図1



2/2

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/037, G03F7/027, G03F7/075, C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/037, G03F7/027, G03F7/075

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-120543 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 21 April, 1992 (21.04.92), Claims (Family: none)	1,2
Y	WO 01/40873 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Claims & JP 2001-228609 A	1-9,13-36, 37-43
Y	EP 953590 A1 (Nippon Mektron, Ltd.), 03 November, 1999 (03.11.99), Claims; Par. Nos. [0016] to [0021] & JP 2000-26603 A & US 6077924 A1	1-9,13-36, 37-43

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2003 (23.01.03)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2003 (12.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-110348 A (Ube Industries, Ltd.), 10 April, 1992 (10.04.92), Claims (Family: none)	1-9, 13-36, 37-43
Y	EP 863436 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 September, 1998 (09.09.98), Claims & JP 11-84653 A	1-9, 13-36, 37-43
Y	JP 3-168214 A (Hitachi, Ltd.), 22 July, 1991 (22.07.91), Claims (Family: none)	1-9, 13-36, 37-43
Y	JP 4-284455 A (Toshiba Corp.), 09 October, 1992 (09.10.92), Claims (Family: none)	1-9, 13-36, 37-43
Y	EP 317941 A2 (Hoechst Celanese Corp.), 31 May, 1989 (31.05.89), Claims; pages 3, 6 & JP 2-870 A	1-9, 13-36, 37-43
Y	EP 214103 A2 (Ciba-Geigy AG), 11 March, 1987 (11.03.87), Claims; pages 36, 49 & JP 62-56948 A Claims; page 29, upper right column; page 35, lower right column & US 4786569 A1 & KR 8902082 Y	1-9, 13-36, 37-43
Y	JP 3-186847 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 August, 1991 (14.08.91), Page 5, upper left column (Family: none)	13-15
Y	JP 2001-75270 A (Toshiba Chemical Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	16-20, 38

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/037 G03F 7/027 G03F 7/075 C08G 73/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/037 G03F 7/027 G03F 7/075

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2003

日本国実用新案登録公報 1996-2003

日本国登録実用新案公報 1994-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-120543 A (住友ベークライト株式会社) 1992.04.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
Y	WO 01/40873 A1 (日産化学工業株式会社) 2001.08.24 特許請求の範囲 & J P 2001-228609 A	1-9, 13-36, 37-43
Y	E P 953590 A1 (Nippon Mektron, Limited) 1999.11.03 Claims, [0016]-[0021] & J P 2000-26603 A & US 6077924 A1	1-9, 13-36, 37-43

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.01.03

国際調査報告の発送日

12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

秋月 美紀子

2M

7906

電話番号 03-3581-1101 内線 6221

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 4-110348 A (宇部興産株式会社) 1992.04.10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9, 13-36, 37-43
Y	E P 863436 A 1 (HITACH CHEMICAL CO., LTD) 1998.09.09 Claims & J P 11-84653 A	1-9, 13-36, 37-43
Y	J P 3-168214 A (株式会社日立製作所) 1991.07.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9, 13-36, 37-43
Y	J P 4-284455 A (株式会社東芝) 1992.10.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9, 13-36, 37-43
Y	E P 317941 A 2 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 1989.05.31 Claims, p3, p6 & J P 2-870 A	1-9, 13-36, 37-43
Y	E P 214103 A 2 (CIBA-GEIGY AG) 1987.03.11 Claims, p36, p49 & J P 62-56948 A, 特許請求の範囲, 第29頁右上欄, 第35頁 右下欄 & U S 4786569 A 1 & K R 8902082 Y	1-9, 13-36, 37-43
Y	J P 3-186847 A (住友ベークライト株式会社) 1991.08.14, 第5頁左上欄 (ファミリーなし)	13-15
Y	J P 2001-75270 A (東芝ケミカル株式会社) 2001.03.23 【特許請求の範囲】 【0015】 (ファミリーなし)	16-20, 38